



# Etude de la coherence quantique dans les systemes supraconducteur - metal normal par microscopie et spectroscopie a effet tunnel

Walter Escoffier

## ► To cite this version:

Walter Escoffier. Etude de la coherence quantique dans les systemes supraconducteur - metal normal par microscopie et spectroscopie a effet tunnel. Matière Condensée [cond-mat]. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2004. Français. NNT : . tel-00007327

**HAL Id: tel-00007327**

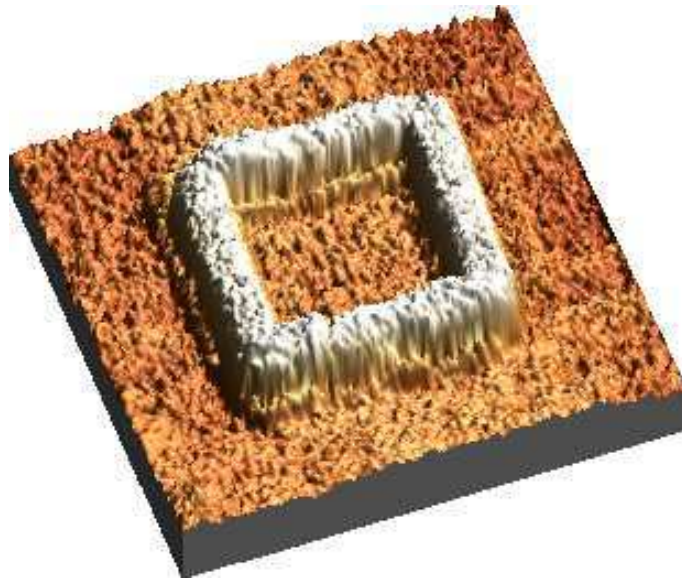
**<https://theses.hal.science/tel-00007327>**

Submitted on 8 Nov 2004

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# Étude de la cohérence quantique dans les systèmes supraconducteur-métal normal par microscopie et spectroscopie à effet tunnel



Walter ESCOFFIER

Groupe de Physique Mesoscopique  
Service de Physique Statistique, Magnétisme et Supraconductivité  
Département de Recherche Fondamentale sur la Matière Condensée  
CEA-GRENOBLE.



# Thèse

Soutenue publiquement le 8 Octobre 2004 par

Walter ESCOFFIER

Pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université Joseph Fourier  
Grenoble 1

Discipline : Physique

## Étude de la cohérence quantique dans les systèmes supraconducteur-métal normal par microscopie et spectroscopie à effet tunnel

### Composition du jury

F.W.J. Hekking	(Président)
D. Estève	(Rapporteur)
H. Suderow	(Rapporteur)
M. Sanquer	(Directeur de thèse)
W. Sacks	
C. Chapelier	

Thèse préparée au :

Groupe de Physique Mesoscopique du Laboratoire de Cryophysique  
Service de Physique Statistique, Magnétisme et Supraconductivité  
Département de Recherche Fondamentale sur la Matière Condensée  
CEA-GRENOBLE.





On peut, sur des vérités de fait, se passer de la démonstration si l'on sait se servir de l'expérience.

Roger BACON (1267)



# Remerciements

L'ensemble du travail de recherche présenté dans ce manuscrit a été effectué au CEA-Grenoble au Département de Recherche Fondamentale sur la Matière Condensée (DRFMC), Service de Physique Statistique Magnétisme et Supraconductivité (SPSMS), dans le groupe de physique mésoscopique du laboratoire de cryophysique (LCP). Je tiens à remercier Jacques Flouquet et Louis Jansen pour m'avoir fait confiance en m'acceptant dans leur Service, ainsi que Bernard Salce pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire. D'une manière générale, je remercie toutes les personnes que j'ai croisées dans le laboratoire pendant ces trois années de thèse pour l'ambiance décontractée et amicale que j'y ai trouvée tous les jours.

Je voudrais exprimer ici toute ma gratitude et ma profonde estime à Claude Chapelier, responsable de thèse, qui a encadré ces recherches avec beaucoup de dynamisme, de sérieux et de rigueur. Merci pour sa grande disponibilité, pour tout le temps qu'il m'a accordé en discutant des résultats des "manips" et en me conseillant continuellement sur les différentes orientations scientifiques ou techniques à prendre. Je tiens aussi à le remercier pour s'être beaucoup impliqué dans l'aspect formateur de la thèse : au delà de l'approfondissement des connaissances scolaires, la thèse est aussi une véritable expérience professionnelle à laquelle il a su me sensibiliser. Je n'oublierai pas non plus son humour et ses talents de choristes qui, en particulier, se sont révélés très utiles lors de la détermination des fréquences propres du montage expérimental. Je ne saurais le remercier assez pour les trois années que j'ai passées sous sa tutelle.

Je suis très reconnaissant à Marc Sanquer, directeur de thèse, pour avoir supervisé mon travail et pour m'avoir fait profiter de sa grande expérience dans l'interprétation scientifique des différents résultats. Je tiens aussi à remercier François Lefloch qui m'a initié aux techniques de salle blanche et m'a fait part de ses nombreux conseils avisés tant pour la conception et la fabrication des échantillons, que pour ses remarques scientifiques très pertinentes. Merci aussi à Xavier Jehl, Frédérique Gustavo, Manuel Houzet et Jean-claude Villégier pour avoir pris le temps de répondre à mes questions à la fois techniques, théoriques, informatiques et bien d'autres...

Je dois beaucoup à Jean-Luc Thomassin, infatigable et toujours disponible rapidement, pour m'avoir permis de réaliser les expériences dans les meilleures conditions possibles. Merci pour son aide précieuse dans les travaux de logistique, d'entretien et de réparation ainsi que de fabrication des échantillons en salle blanche. Je remercie aussi Jean-Michel Martinot pour ses conseils en cryogénie et en dessin technique, ainsi que Jacques Blanchard pour la fabrication des pièces mécaniques très pointues de la manip. Je souhaite remercier aussi Pierre Payet-Burin et Daniel Couvert pour m'avoir fait part de leurs connaissances intarissables en électronique et en informatique. Enfin je ne peux oublier de remercier chaleureusement

---

Nicole Bertrand pour s'être occupé de toutes les formalités administratives de ma thèse contre lesquelles, seul, je n'aurais certainement pas survécu.

Je suis reconnaissant à Daniel Estève et Herman Suderow d'avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail, à Franck Hekking de présider le jury de thèse ainsi qu'à William Sacks, Marc Sanquer et Claude Chapelier de participer à la soutenance de thèse.

J'aimerais aussi saluer mes acolytes doctorants et stagiaires avec qui j'ai partagé de bons moments à l'intérieur comme à l'extérieur du laboratoire. En particulier Christian (à quand la prochaine sortie VTT "eXtrême" et les dégustations de "Plätzchen"), Corentin (mon co-détenu du bureau 309), Max (Prof. Latex), Fred, Emanuele, Luana, Martin, Bertrand, Marie-Aude, Florence, Philip et Julien . Bien sûr, je n'oublie pas non plus tous les membres rebelles ralliés à la physique des "Fermions Lourds". La liste étant trop longue, je les remercierai en privé.

Je remercie ma famille, en particulier mes parents qui, par leur soutien et leurs encouragements constants, m'ont donné l'impulsion nécessaire pour m'engager sur la voie de la thèse.

Enfin, je tiens à remercier Hui pour sa joie de vivre contagieuse, ses remarques toujours pleines de bon sens et l'attention qu'elle a su m'apporter durant ces trois années. Indirectement, ces éléments ont beaucoup contribué au bon déroulement de la thèse.

A tous, Merci.

# Table des matières

<b>Remerciements</b>	<b>1</b>
<b>Introduction</b>	<b>7</b>
<b>1 Microscopie et Spectroscopie par effet tunnel</b>	<b>11</b>
1.1 La microscopie tunnel . . . . .	12
1.1.1 L'effet tunnel . . . . .	12
1.1.2 Principe de fonctionnement . . . . .	13
1.2 Spectroscopie tunnel . . . . .	14
1.3 Description du microscope . . . . .	16
1.3.1 L'approche échantillon-pointe . . . . .	17
1.3.2 Le scanner . . . . .	19
1.3.3 La pointe . . . . .	22
1.3.4 La table X-Y . . . . .	24
1.4 Systèmes cryogéniques . . . . .	25
1.4.1 Cryostat 1,6 K . . . . .	25
1.4.2 Cryostat 100 mK . . . . .	26
1.5 Présentation des données expérimentales . . . . .	28
1.5.1 Traitement des images . . . . .	28
1.5.2 Traitement des spectres . . . . .	28
<b>2 Systèmes Supraconducteur - Metal Normal</b>	<b>33</b>
2.1 l'état métallique . . . . .	34
2.2 l'état supraconducteur . . . . .	35
2.3 Transfert et réflexion des particules à l'interface SN . . . . .	37
2.4 L'effet de proximité . . . . .	39
2.5 Énergies et longueurs caractéristiques . . . . .	41
2.6 Systèmes balistiques . . . . .	44
2.6.1 Résonances géométriques . . . . .	44
2.6.2 Effet de battement . . . . .	45
2.6.3 Présence d'une interface . . . . .	46
2.7 Billards d'Andreev . . . . .	47
2.7.1 Généralités . . . . .	47
2.7.2 Billards chaotiques . . . . .	49
2.7.3 Billards intégrables . . . . .	50
2.7.4 Billards mixtes . . . . .	51
2.8 Systèmes diffusifs . . . . .	52

<b>3</b>	<b>Fabrication des échantillons</b>	<b>57</b>
3.1	Conception des échantillons . . . . .	58
3.1.1	Les motifs et la mire de repérage . . . . .	58
3.1.2	Les matériaux utilisés . . . . .	59
3.1.3	Procédés de fabrication . . . . .	60
3.2	Première tentative : procédé lift-off . . . . .	63
3.3	Procédé litho-gravure . . . . .	66
<b>4</b>	<b>Effet de proximité dans les nano-structures</b>	<b>69</b>
4.1	Effet de proximité dans les nano-structures artificielles . . . . .	70
4.1.1	Ordre de grandeur de l'effet de proximité . . . . .	70
4.1.2	Motifs disposés au dessus du supraconducteur . . . . .	71
4.1.3	Motifs enterrés dans le supraconducteur . . . . .	74
4.2	États résonants . . . . .	77
4.3	Synthèse et perspectives . . . . .	84
<b>5</b>	<b>Transition Supraconducteur-Isolant</b>	<b>87</b>
5.1	Généralités . . . . .	88
5.2	Films minces désordonnés homogènes . . . . .	90
5.3	Films minces granulaires . . . . .	92
5.4	Métal de Bose . . . . .	94
<b>6</b>	<b>Films minces de Nitrure de Titane</b>	<b>97</b>
6.1	Conditions de dépôt et caractérisation des films . . . . .	98
6.1.1	Technique de dépôt . . . . .	98
6.1.2	Résistivité des films . . . . .	98
6.1.3	Structure cristalline . . . . .	99
6.2	Mesure de transport . . . . .	100
6.2.1	Effet du désordre en fonction du débit d'azote . . . . .	100
6.2.2	Diminution de l'épaisseur des films . . . . .	100
6.2.3	Magnéto-transport . . . . .	101
<b>7</b>	<b>Étude par STM des films de nitrure de titane</b>	<b>103</b>
7.1	Étude préliminaire sur le nitrure de titane . . . . .	104
7.2	Étude à très basse température . . . . .	107
7.2.1	Domaines supraconducteurs et normaux . . . . .	107
7.2.2	Description théorique . . . . .	109
7.3	Origine des domaines . . . . .	112
7.4	Film proche de la SIT . . . . .	113
7.5	Discussion . . . . .	116
	<b>Conclusion et perspectives</b>	<b>117</b>
	<b>Gestion de la thèse</b>	<b>121</b>
7.5.1	Objectifs et organisation de la thèse . . . . .	122
7.5.2	Moyens matériels et humains . . . . .	123
7.5.3	Déroulement de la thèse . . . . .	124
7.5.4	Coût de la thèse . . . . .	125
7.5.5	Bilan des compétences . . . . .	127

<b>Bibliographie</b>	<b>128</b>
<b>Article publié pendant la thèse</b>	<b>135</b>





# Introduction

Durant ces dernières années, l'étude de la cohérence de phase dans les systèmes hybrides à base de supraconducteurs a émergé en tant que nouveau domaine de recherche, mélangeant de ce fait les branches autrefois séparées de la physique mésoscopique et de la supraconductivité. Au départ, la recherche de nouveaux dispositifs électroniques incita plusieurs équipes à entreprendre des programmes expérimentaux destinés à explorer les propriétés des structures hybrides semi-conducteur/supraconducteur. Parallèlement, de remarquables avancées scientifiques nous ont permis de mieux comprendre les propriétés de transport dans les conducteurs normaux de taille sub-micrométriques. Au début des années 1990, dans la continuité des recherches entamées, il semblait donc naturel de s'intéresser à la manière selon laquelle ces propriétés seraient affectées par la présence d'un supraconducteur.

Cette recherche s'inscrit aussi dans la course à la miniaturisation des dispositifs utilisés en microélectronique, permettant d'améliorer considérablement leurs performances en termes de fréquence de fonctionnement et de degré d'intégration. Aujourd'hui, la taille caractéristique d'un transistor dans une puce électronique n'est que d'une centaine de nanomètres seulement. Pourtant, leur principe de fonctionnement reste classique et les propriétés ondulatoires de l'électron peuvent être simplement ignorées. Mais bien avant d'atteindre la limite ultime (les composants actifs auraient la taille d'un atome) et au-delà du défi technologique sous-jacent, les corrections quantiques devront être de plus en plus prises en compte. Cependant d'autres alternatives sont envisagées : certains entrevoient le futur de l'électronique avec l'utilisation de composants hybrides à base de métaux supraconducteurs, tirant profit de l'extraordinaire puissance potentielle des algorithmes de calcul quantique. D'une manière générale, le comportement des électrons dans ces composants hybrides est encore un sujet de recherche fondamentale.

En réalisant un contact électrique entre un métal normal et un supraconducteur, la phase des quasi-particules est préservée sur des distances bien supérieures à  $\lambda_F$  dans le métal normal qui acquière, de ce fait, des propriétés supraconductrices locales. Ce phénomène est désigné par le terme général *d'effet de proximité* [1]. De plus, lorsque le système en question est de taille micrométrique, des phénomènes d'interférences électroniques peuvent considérablement modifier ses propriétés. Ils découlent directement de la nature ondulatoire des électrons et dépendent à la fois de l'arrangement à l'échelle microscopique des centres diffuseurs dans le métal normal et de sa géométrie. La présence du supraconducteur apporte un phénomène physique essentiel : un électron est désormais capable d'évoluer de façon cohérente avec un trou, et vice-versa. Cet effet, appelé la réflexion d'Andreev, permet d'expliquer par exemple les effets de *reflectionless tunneling* [2] ou de *ré-entrance de la conductivité* [3].

Littéralement, un système mésoscopique possède des dimensions caractéristiques intermédiaires, c'est à dire qui sont supérieures à celles d'un atome ou d'une molécule, mais inférieures à celle des solides macroscopiques. Entre ces deux limites, un système mésoscopique se distingue par des propriétés appartenant à la fois à celles des systèmes microscopiques et macroscopiques [4]. Chaque système mésoscopique est unique : l'arrangement des atomes qui le constitue ainsi que sa géométrie souvent imparfaite font en sorte que deux échantillons distincts auront nécessairement des propriétés différentes, à l'inverse des échantillons macroscopiques pour lesquels un effet de moyenne sur tout le volume conduit à lui conférer toujours les mêmes propriétés. Pourtant, un système mésoscopique comporte suffisamment d'électrons pour rendre significatives les notions de statistique fermionique, d'énergie de Fermi ou autres grandeurs généralement utilisées en physique du solide.

Le cadre d'étude de ces systèmes est relativement vaste. Des mesures de conductance permettent d'observer directement des effets liés à la cohérence de phase des électrons mais ne fournissent que des grandeurs moyennées à la fois temporellement et spatialement sur tout le volume de l'échantillon. Des mesures de bruit (plus précisément *fluctuations du courant*) peuvent apporter des informations statistiques supplémentaires très instructives. Notons toutefois que ces deux techniques nécessitent une mise hors-équilibre du système, en faisant circuler un courant entre les bornes du conducteur à étudier. Enfin, il est aussi possible de sonder les propriétés des échantillons mésoscopiques en étudiant leur densité d'états. Expérimentalement, il s'agit d'une mesure de conductance à l'aide d'une jonction tunnel. Dans ce cas les très faibles valeurs de courant mesurées dans de tels dispositifs impliquent que le système reste dans un état d'équilibre.

C'est notamment à ce dernier aspect que nous nous sommes intéressés au cours de cette thèse. A l'aide d'un microscope à effet tunnel, nous sommes capables à la fois d'observer un échantillon et de réaliser *in situ*, comme son nom l'indique, une jonction tunnel en différents endroits de sa surface. Indirectement, nous avons donc accès à sa densité d'états locale avec une résolution spatiale meilleure que le nanomètre. L'ensemble du système est refroidi à des températures cryogéniques afin d'atteindre la résolution énergétique nécessaire. L'objectif est de caractériser les systèmes hybrides supraconducteur/métal normal (systèmes [S-N]) en observant l'évolution de la densité d'états locale à des échelles microscopiques. Nous avons exploité cette technique pour deux types d'échantillons. Tout d'abord nous avons fabriqué artificiellement des jonctions hybrides [S-N] à l'aide des techniques de salle blanche traditionnelles. Mais nous avons aussi étudié des films minces fortement désordonnés dont les propriétés supraconductrices sont inhomogènes.

Après un premier chapitre commun décrivant la microscopie et spectroscopie à effet tunnel ainsi que le dispositif expérimental, ce manuscrit peut être divisé en deux parties. La première se rapporte à l'étude de l'effet de proximité dans des nano-structures fabriquées artificiellement et englobe les chapitres deux, trois et quatre. Nous commencerons par donner le cadre théorique de l'effet de proximité dans la limite balistique et diffusive, en insistant notamment sur la physique des billards d'Andreev. Ensuite, nous détaillerons les procédés de salle blanche et les méthodes de fabrication des échantillons. Cet aspect constitue une part importante du travail, étant donné les contraintes sévères sur la qualité des échantillons qu'impose la microscopie par effet tunnel. Puis, nous commenterons les mesures réalisées sur de tels systèmes à basse température. La deuxième partie, comprenant les chapitres 5, 6 et 7, vient compléter une étude commencée au laboratoire sur la transition supraconducteur-isolant (T.S.I.) du nitrure de titane. Dans un premier temps, nous

---

introduirons le contexte général de la T.S.I. avant de présenter les caractéristiques et les mesures de transport effectuées sur ce matériau, en précisant la problématique. Enfin, nous commenterons les expériences effectuées avec le microscope à effet tunnel sur ce matériau qui permettent d'entrevoir de nouveaux phénomènes jusque là invisibles par les mesures de magnéto-transport traditionnelles.



# Chapitre 1

## Microscopie et Spectroscopie par effet tunnel

Au cours du temps, l'homme a toujours cherché à observer la matière à une échelle de plus en plus fine. L'invention du microscope électronique (SEM,TEM) dans les années 1940 permet de devancer considérablement les microscopes optiques limités par le phénomène de diffraction de la lumière. Mais la résolution ultime, l'observation directe des atomes [5] constituant la matière, n'est devenue réalité que grâce à l'invention en 1981 du *microscope à effet tunnel* (STM) par Gerd Binnig et Heinrich Rohrer [6], lauréats du prix Nobel de physique 1986. D'autres techniques de microscopie se sont développées par la suite à partir de cette invention telles que le microscope à force atomique (AFM) et à force magnétique (MFM) ou encore le microscope optique de champ proche (NSOM) etc... Ces techniques utilisant une sonde locale ont considérablement changé notre façon de percevoir la matière [7].

Le domaine d'utilisation du microscope à effet tunnel ne se limite pas à l'observation. En utilisant un STM, Eigler [8] réussit à manipuler les atomes un à un, jetant ainsi les bases de la lithographie à l'échelle du nanomètre. En biologie, on a pu observer la forme naturelle des molécules d'ADN déposées sur un substrat d'or en milieu liquide et dans l'air. Le STM intéresse aussi les chimistes, qui réalisent et étudient des réactions chimiques locales en faisant réagir des molécules là où ils le désirent. Le développement du STM fonctionnant à basse température permet aussi d'étudier à l'échelle nanométrique les propriétés quantiques de la matière. Citons, à titre d'exemple, l'observation du réseau de vortex d'Abrikosov dans un supraconducteur de type II [9]. Aujourd'hui, de nombreux STM cryogéniques fonctionnent à la température de l'hélium liquide (4,2 K ou 1,5 K), mais de rapides progrès techniques permettent déjà de travailler à des températures encore plus basses, atteignant quelques dizaines de milli-Kelvin [10].

Ce premier chapitre décrit le dispositif expérimental et est commun aux deux parties de l'ouvrage. Après une introduction aux principes de bases de la microscopie et de la spectroscopie à effet tunnel, les éléments du microscope ainsi que ses performances seront décrits. Puis nous examinerons l'environnement cryogénique du microscope permettant de travailler à basse température. Enfin, nous expliquerons comment les données expérimentales sont traitées et sont présentées au cours des chapitres suivants.

## 1.1 La microscopie tunnel

### 1.1.1 L'effet tunnel

Dans les modèles classiques, les électrons de conduction ne peuvent circuler librement d'un métal à un autre que si ces deux derniers sont en contact électrique. Ainsi, deux métaux à l'équilibre, aussi proche l'un de l'autre que possible mais sans se toucher, constituent une prison pour leurs électrons dont l'énergie est inférieure à la hauteur de la barrière de potentiel que représente l'interstice. Quantiquement, les électrons ne sont pas des entités ponctuelles : au contraire, leur probabilité de présence est représentée par une fonction d'onde délocalisée qui déborde au delà de la surface du matériau dans le vide. En approchant suffisamment près deux conducteurs l'un de l'autre, de manière à ce que les fonctions d'ondes électroniques se recouvrent, la barrière de potentiel n'est plus infranchissable pour les électrons. Cet effet, dit *effet tunnel*, est de nature purement quantique : tout se passe comme s'il existait un tunnel sous la barrière de potentiel au travers duquel les électrons peuvent circuler.

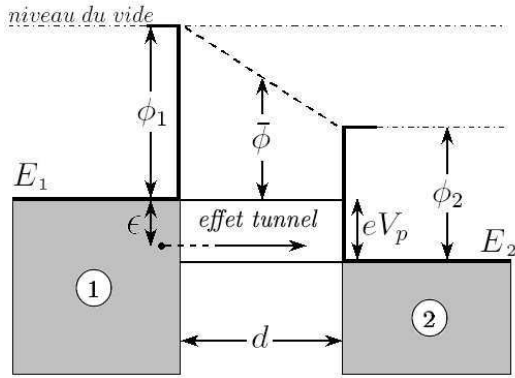


FIG. 1.1 – Représentation schématique de l'effet tunnel entre deux conducteurs ① et ②

relation [11] :

L'effet tunnel est connu depuis les premières années qui suivirent la découverte de la mécanique quantique (1928). L'application d'une différence de potentiel  $V_p$  entre les deux conducteurs permet de faire circuler un courant appelé *courant tunnel* (Fig. 1.1). Celui-ci est, selon l'approximation WKB, proportionnel à la probabilité de transfert  $P_{1 \rightarrow 2}$  des électrons du conducteur ① vers le conducteur ②. Si  $d$  est la distance de séparation,  $\epsilon$  est l'énergie d'un électron par rapport à l'énergie de Fermi du conducteur ① et  $\bar{\phi} = (\phi_1 + \phi_2)/2$  où  $\phi_1$  et  $\phi_2$  représentent le travail de sortie des électrons<sup>1</sup>, la probabilité tunnel est donnée par la

$$P_{1 \rightarrow 2}(\epsilon, V_p, d) = \exp \left[ -2d \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} \left( \bar{\phi} - \epsilon - \frac{eV_p}{2} \right)} \right] \quad (1.1)$$

L'effet tunnel est un processus qui, en général, conserve l'énergie de la particule transférée. Pour une faible tension de polarisation ( $eV_p \ll \bar{\phi}$ ) et pour des électrons dont l'énergie est proche du niveau de Fermi ( $\epsilon \simeq 0$ ), la probabilité tunnel devient :  $P_{1 \rightarrow 2}(d) = \exp(-2kd)$  où  $k$  est la constante d'atténuation du vide ( $k = \sqrt{2m\bar{\phi}/\hbar^2}$ ) et vaut approximativement  $10 \text{ nm}^{-1}$  pour des travaux de sortie typiques de l'ordre de 4 à 6 eV. Comme nous le verrons dans la section 1.2, le courant tunnel total dépend aussi de la tension de polarisation et de la densité d'états des deux conducteurs, mais il est important de remarquer dès à présent qu'il dépend exponentiellement de la distance  $d$  à travers la probabilité tunnel.

<sup>1</sup>c'est à dire l'énergie nécessaire pour arracher un électron de la surface et pour l'amener suffisamment loin dans le vide

### 1.1.2 Principe de fonctionnement

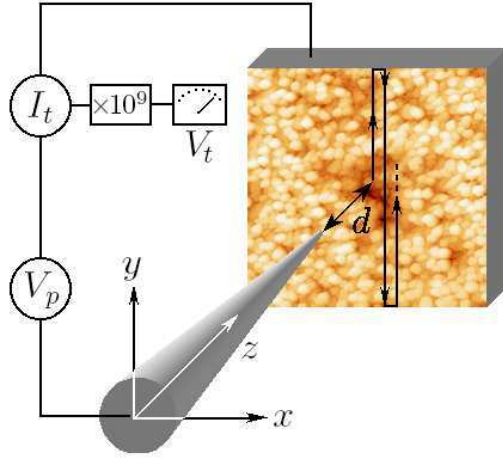


FIG. 1.2 – Principe du microscope à effet tunnel

Le principe du microscope à effet tunnel est de remplacer l'un des deux conducteurs par une pointe très fine pouvant se déplacer au voisinage de la surface du deuxième conducteur (l'échantillon). Dans les conditions typiques de fonctionnement du microscope, la tension de polarisation est de l'ordre de  $1\text{ V}$  et le courant tunnel vaut environ  $1\text{ nA}$ . La distance  $d$  séparant la pointe de l'échantillon est difficile à mesurer précisément : elle est comprise typiquement entre une dizaine et une centaine d'ångströms. Un pré-amplificateur permet de convertir le courant tunnel en tension  $V_t$  et de l'amplifier ( $V_t \rightarrow 10^9 \times I_t$ ) de manière à pouvoir être mesuré avec précision. En différenciant par rapport à  $d$  la relation 1.1 et en l'inversant, il est possible d'accéder aux variations de la distance pointe-échantillon  $\delta d = d - \langle d \rangle$  (où  $\langle d \rangle$  est la distance moyenne) avec une très bonne sensibilité. En effet, un déplacement  $\delta d$  de l'ordre de  $1\text{ Å}$  seulement provoque un changement mesurable du courant tunnel d'environ  $1\text{ nA}$ , ce qui permet d'atteindre la résolution atomique. Techniquement, la pointe est accrochée à un scanner (section 1.3.2) permettant d'effectuer des déplacements sub-nanométriques dans les trois directions de l'espace  $\{x, y, z\}$ . Une surface carrée de l'échantillon est balayée selon un réseau de lignes parallèles horizontales ou verticales, le long desquelles le courant tunnel est mesuré en plusieurs points. La connaissance de l'écart  $\delta d$  en fonction des coordonnées  $\{x, y\}$  permet d'accéder à la topographie de l'échantillon. Un traitement informatique des données, qui associe un niveau de gris à chaque point en fonction de  $\delta d$  permet de reconstituer une image du relief à la surface de l'échantillon.

Il existe deux modes d'imagerie. Le premier, à hauteur constante, consiste à enregistrer directement les variations  $\delta I_t$  et n'est adapté que lorsque la rugosité de surface est très faible (échantillons plats à l'échelle atomique, plans de clivage). Le deuxième consiste à maintenir le courant tunnel constant pendant le balayage en approchant ou en retirant la pointe à l'aide du scanner selon la direction  $z$ . Cette fonction est assurée par un système électronique de contre-réaction où le courant tunnel est comparé en permanence à une consigne imposée par l'utilisateur. Lorsqu'une fluctuation de courant tunnel  $\delta I_t$  est détectée consécutivement à une variation de la distance  $\delta d$ , un signal de correction est immédiatement envoyé au scanner de manière à rectifier la déviation. Ainsi les déplacements de la pointe reproduisent exactement le relief de la surface de l'échantillon au cours de son balayage. En même temps, le signal de correction est enregistré en fonction de la position latérale  $\{x, y\}$  de la pointe et permet de reconstruire une image de la même manière que précédemment. Cette technique permet d'observer des échantillons plus rugueux, en fonction des capacités de déplacement selon la direction  $z$  du scanner.



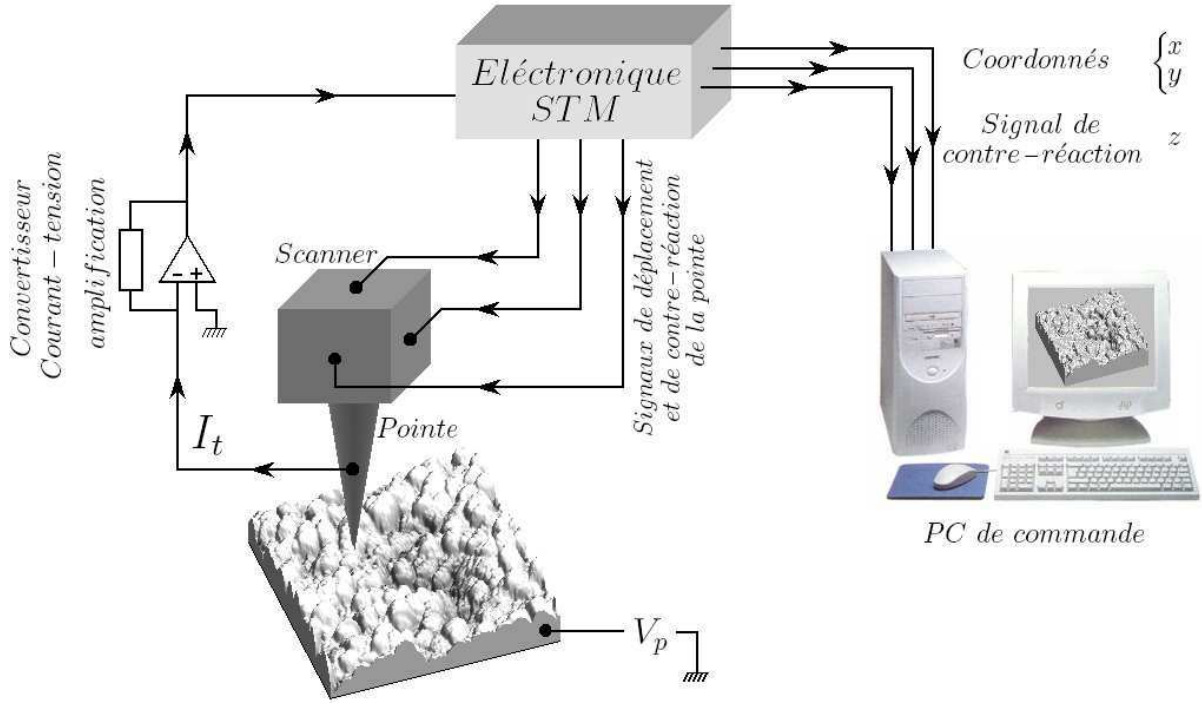


FIG. 1.3 – Schéma du principe d'acquisition d'une image avec un STM

## 1.2 Spectroscopie tunnel

Le système *échantillon - vide - pointe*, à la base du fonctionnement du STM, est un circuit électrique intéressant. En effet, il constitue une jonction tunnel avec laquelle il est possible d'obtenir des informations sur les propriétés électroniques de l'échantillon, notamment à travers sa densité d'états locale (LDOS<sup>2</sup>). Pour une énergie donnée  $E$ , le courant tunnel est proportionnel à la probabilité de passage tunnel des électrons ( $P_{1 \rightarrow 2}(d) = P_{2 \rightarrow 1}(d) = P_{(d)}$ ) et aux densités d'états de la pointe  $\rho_{1(E-eV_p)}$  et de l'échantillon  $\rho_{2(E)}$ , pondérées par leur fonction d'occupation respective  $f_{1(E-eV_p)}$  et  $f_{2(E)}$ . Le courant total, intégré sur l'énergie, est donc :

$$\begin{aligned}
 I_{1 \rightarrow 2} &= \int_{-\infty}^{+\infty} \rho_{1(E-eV_p)} \rho_{2(E)} f_{1(E-eV_p)} (1 - f_{2(E)}) P_{(d)} dE \\
 I_{2 \rightarrow 1} &= \int_{-\infty}^{+\infty} \rho_{1(E-eV_p)} \rho_{2(E)} (1 - f_{1(E-eV_p)}) f_{2(E)} P_{(d)} dE \\
 \text{soit} \\
 I_t = I_{1 \rightarrow 2} - I_{2 \rightarrow 1} &= \int_{-\infty}^{+\infty} \rho_{1(E-eV_p)} \rho_{2(E)} (f_{1(E-eV_p)} - f_{2(E)}) P_{(d)} dE
 \end{aligned} \tag{1.2}$$

En considérant la densité d'états de la pointe métallique  $\rho_{1(E)}$  constante pour des énergies proches de la surface de Fermi (voir section 2.1) et en différenciant cette dernière équation par rapport à  $V_p$ , il vient :

$$\frac{\partial I_t}{\partial V_p} = \sigma_t = P_{(d)} \rho_1 \int_{-\infty}^{+\infty} e \rho_{2(E)} \frac{\partial f_{1(E-eV_p)}}{\partial (eV_p)} dE \tag{1.3}$$

Ainsi, la conductance différentielle  $\sigma_{t(eV_p)}$  donne accès à la densité d'états de l'échantillon convoluée sur l'énergie avec la dérivée de la fonction de distribution de Fermi. Cet

<sup>2</sup>LDOS : Local Density of States, en anglais

élargissement thermique, qui définit la résolution énergétique, s'estime en mesurant la largeur à mi-hauteur de cette fonction, soit :  $\Delta E \simeq 3,5k_B T$ . Ainsi, plus la température est basse, meilleure est la résolution énergétique, puisque tous les processus physiques d'énergie  $\epsilon > \Delta E$  pourront être observés convenablement. Historiquement, Giaever [12] fut le premier à réaliser des expériences de spectroscopie tunnel à partir de jonctions planaires *Supraconducteur - Isolant - métal Normal* et *Supraconducteur - Isolant - Supraconducteur*. Lors de l'ajustement théorique des spectres supraconducteurs expérimentaux, nous ajoutons à l'énergie une partie imaginaire ( $\epsilon \rightarrow \epsilon + i\Gamma$ ) pour tenir compte phénoménologiquement de la durée de vie finie des excitations [13]. Dans la limite d'une température nulle, la dérivée de la distribution de Fermi peut être remplacée par la fonction  $\delta(E - E_F - eV_p)$  et la conductance différentielle est directement proportionnelle à la densité d'états de l'échantillon :

$$\frac{\partial I_t}{\partial V_p} = \sigma_t = P_{(d)} \rho_1 \int_{-\infty}^{+\infty} e \rho_2(E) \delta(E - E_F - eV_p) dE \quad \text{soit} \quad \sigma_t(eV_p) \propto \rho_2(E_F + eV_p) \quad (1.4)$$

Pratiquement, on accède à la caractéristique  $I_t(V_p)$  en désactivant temporairement la boucle de contre-réaction du microscope, laissant la pointe immobile, à une distance fixe de la surface de l'échantillon. Pendant ce temps, le courant tunnel est enregistré en fonction de la tension de polarisation. La conductance différentielle est obtenue ensuite en dérivant numériquement la caractéristique  $I_t(V_p)$ , ou en utilisant une détection synchrone. Dans le deuxième cas, une tension alternative  $v^a$ , d'amplitude constante mais faible par rapport à la tension de polarisation ( $v^a/V_p \approx 1/10^4$ ) est ajoutée à cette dernière. Le courant tunnel possède alors deux composantes : l'une est alternative et l'autre continue :  $I_t = I_t^a + I_t^c$ . Le rôle de la détection synchrone est de ne mesurer que  $I_t^a$ , qui est directement proportionnelle à  $\sigma(V_p)$ , c'est à dire à la densité d'états locale de l'échantillon.

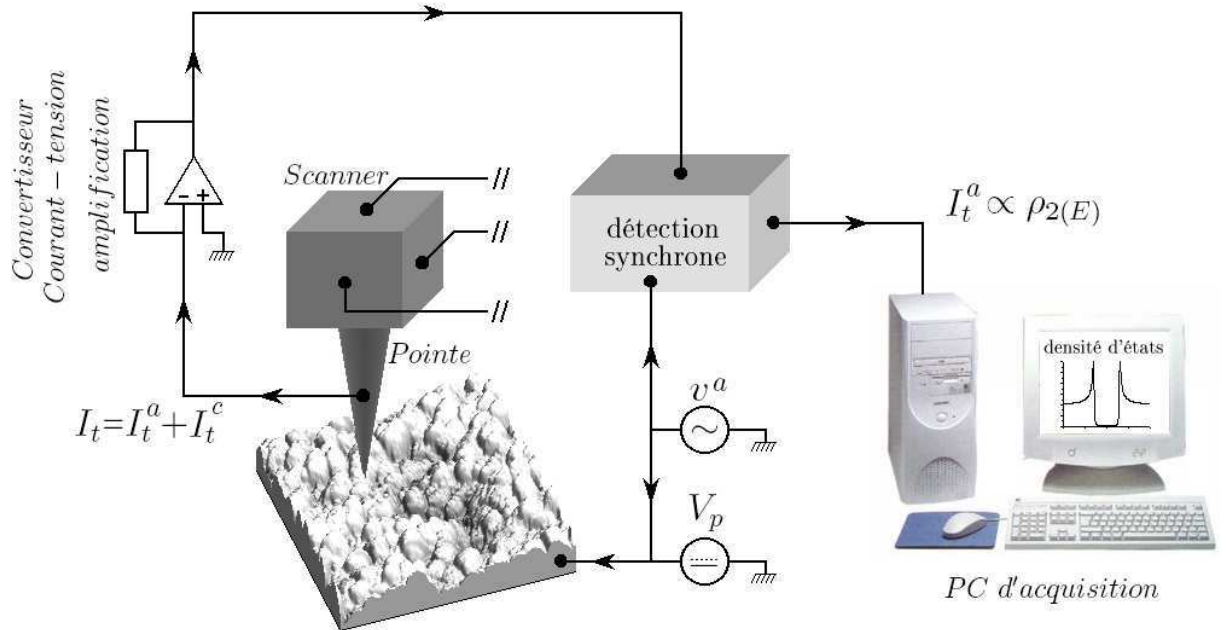
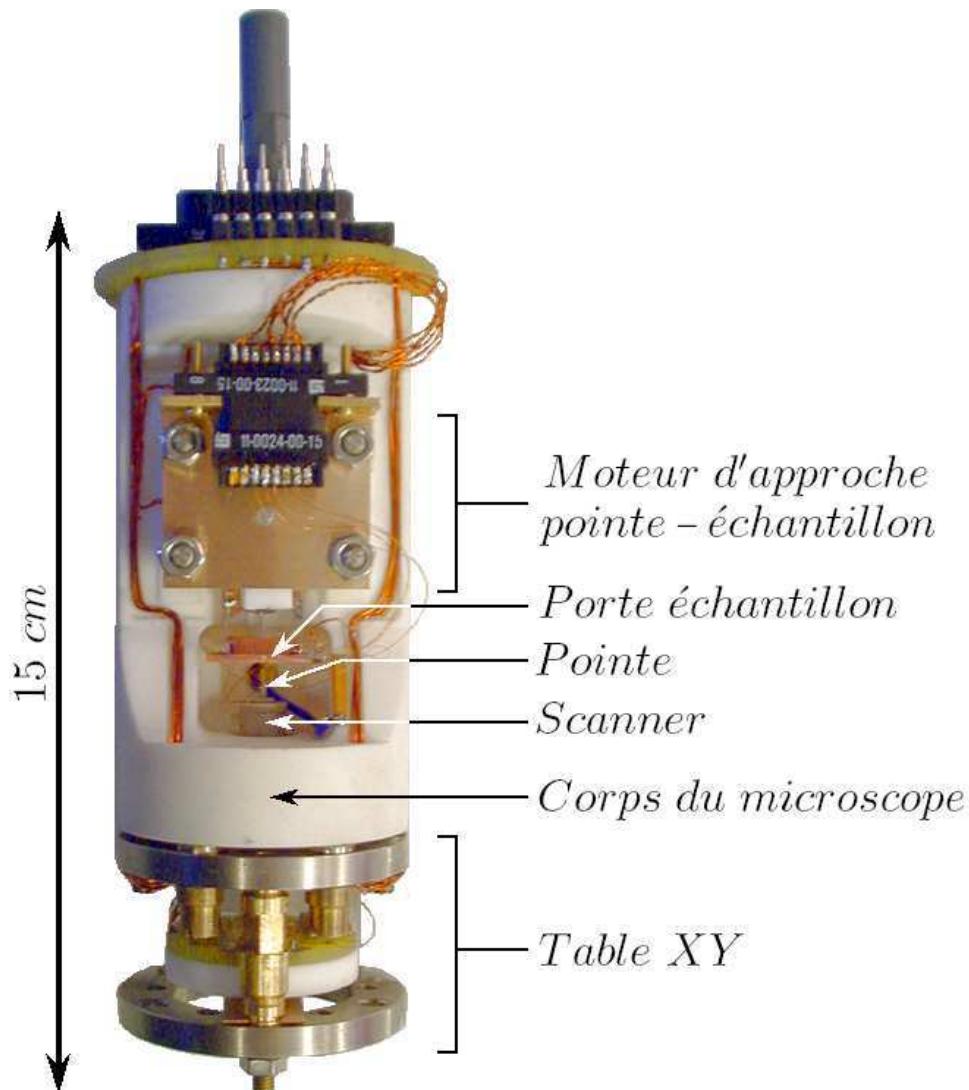


FIG. 1.4 – Schéma du principe d'acquisition de la densité d'états locale

Si l'échantillon est inhomogène, sa densité d'états varie en fonction des coordonnées  $\{x, y\}$ . Pour observer de tels changements, une première méthode consiste à enregistrer la densité d'états locale  $\rho_2(E, x, y)$  en tous points à la surface de l'échantillon. Cependant, le temps d'une acquisition spectrale est de l'ordre de 6 secondes, et les images comptent environ 65536 points. Dans ces conditions, la durée totale d'acquisition dépasserait 4 jours, durée sur laquelle le microscope resterait difficilement stable ! Une alternative consiste à acquérir simultanément la topographie de l'échantillon et la carte de la densité d'états locale correspondant à une énergie donnée grâce à la détection synchrone. Techniquement, cela est réalisable en enregistrant à la fois le courant tunnel et la conductance différentielle au cours d'un balayage à une tension de polarisation fixe. La vitesse de balayage doit évidemment être très lente pour éviter que les variations du courant tunnel liées à la topographie n'aient des répercussions dans la carte de la densité d'états. En respectant cette condition, l'acquisition totale dure environ une heure. Cette opération peut être répétée pour plusieurs valeurs caractéristiques de l'énergie en changeant à chaque fois  $V_p$ , en particulier celles pour lesquelles la densité d'états est susceptible de varier le plus.

### 1.3 Description du microscope



### 1.3.1 L'approche échantillon-pointe

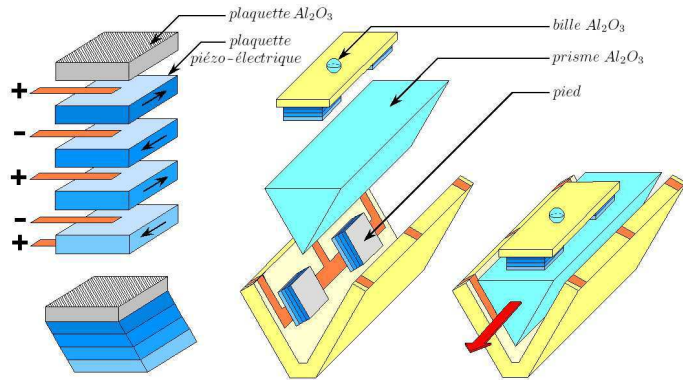


FIG. 1.5 — Schéma d'un pied piézo-électrique et du moteur d'approche échantillon-pointe

La pointe est réalisée à l'aide d'un moteur piézo-électrique représenté schématiquement sur la figure ci-contre (Fig. 1.5). Six pieds de  $4 \times 4 \text{ mm}^2$  maintiennent mécaniquement un prisme d'alumine polie ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) au bout duquel est fixé le porte-échantillon. Chacun d'eux est constitué de 4 plaquettes en céramique piézo-électrique PZT ( $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ ) métallisées et collées les unes par dessus les autres. Une cinquième plaquette d'alumine polie est placée au sommet pour réduire le coefficient de frottement des pieds avec le prisme. Une mince bandelette de cuivre permet de prendre un contact électrique entre les plaquettes, qui ont la propriété de se cisailer, dans un sens donné, lorsqu'un champ électrique est appliqué perpendiculairement à leurs faces. En les empilant en sens inverse les unes par rapport aux autres et en les connectant tel qu'indiqué sur la figure 1.5, il est possible d'additionner le déplacement des plaquettes. Pour améliorer le rendement du moteur, les plaquettes sont triées une par une au préalable en mesurant leur déformation mécanique en fonction de la tension appliquée sur leurs faces grâce à un système capacitif. L'ajustement mécanique du prisme et la rigidité du système est assuré par un ressort appuyant sur une bille d'alumine. Cette conception du moteur d'approche permet deux modes de fonctionnement, décrits ci-dessous.

#### Méthode Pan [14]

En appliquant successivement une tension électrique sur chaque pied individuellement, ces derniers se cisailent et glissent un par un sur le barreau, toujours maintenu immobile par les cinq autres pieds non sollicités. Lorsque tous les pieds ont été excités, la tension est relaxée simultanément sur l'ensemble des pieds qui retrouvent leur forme initiale et entraînent en même temps le prisme d'alumine. Cette opération, qui constitue un pas élémentaire, est répétée plusieurs fois. Les signaux électriques de commande du moteur, représentés sur la figure 1.6, sont générés par une électronique dédiée développée dans le laboratoire [15]. La tension  $V_{max}$  et le temps de relaxation sont paramétrables. Le domaine de fréquences accessibles varie entre 10 Hz et 40 Hz.

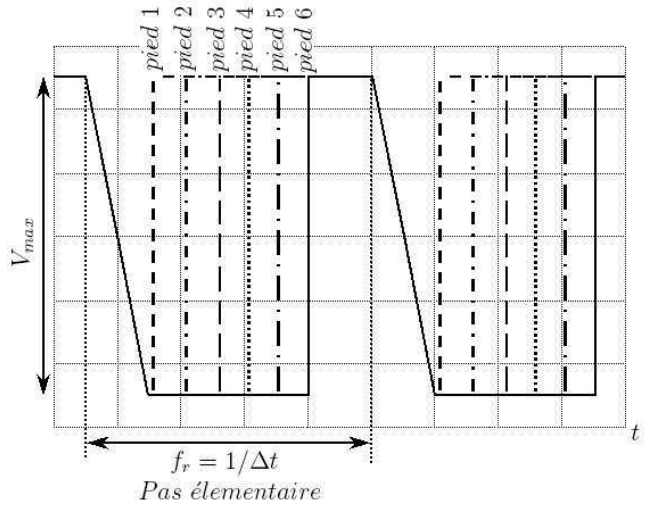


FIG. 1.6 — Signaux de commande du moteur, "méthode Pan"

## Méthode Inertielle

Cette méthode consiste, dans un premier temps, à augmenter progressivement la tension sur l'ensemble des six pieds de manière à ce qu'ils entraînent avec eux le prisme d'alumine. Une fois la tension maximum atteinte, il s'agit de la relâcher le plus rapidement possible, provoquant un cisaillement brutal et simultané des pieds, pendant lequel le prisme n'a pas le temps de reculer du fait de son inertie. De la même manière que précédemment, le prisme va se déplacer en répétant cette opération plusieurs fois jusqu'à ce qu'un contact tunnel s'établisse entre la pointe et l'échantillon. La tension d'excitation

$V_{max}$  ainsi que les temps d'entraînement  $t_1$  et la fréquence de répétition  $f_r = 1/(t_1 + t_2)$  sont modifiables. Le graphique 1.8 montre que l'efficacité (déplacement renormalisé effectué pour 1 pas) du moteur en fonction du temps  $t_1$  présente un maximum. En effet, l'utilisation de l'inertie du prisme sera d'autant plus efficace que sa vitesse finale augmente, c'est à dire à mesure que  $t_1$  diminue ; toutefois, un tel mécanisme ne peut continuer éternellement et il existe une valeur  $t_1 \sim 100 \mu s$  inférieure à laquelle le prisme va glisser sur les pieds plutôt qu'être entraîné, faisant chuter son efficacité.

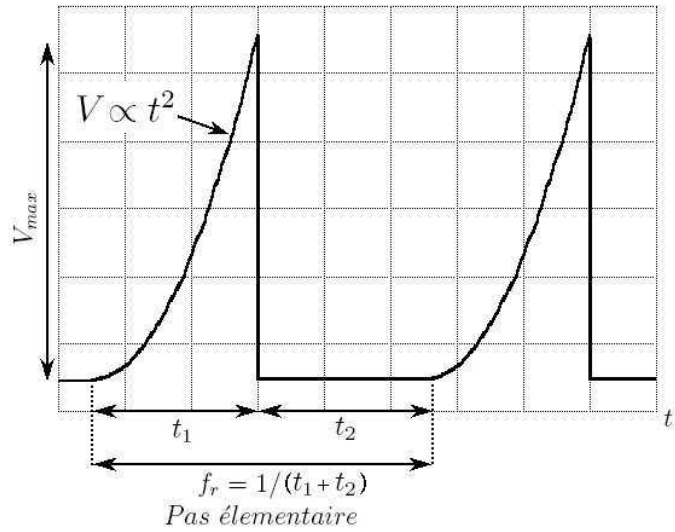


FIG. 1.7 – Signaux de commande du moteur, "méthode inertielle"

L'observation des déplacements du prisme (sur  $100 \mu m$  environ) au microscope optique à température ambiante ont permis de comparer l'efficacité des deux méthodes. Les résultats sont très similaires et montrent un déplacement moyen de l'ordre de  $100 nm/pas$  pour  $V_{max} = 100V$  (Voir figure 1.9, attention aux échelles!). La fréquence de répétition  $f_r$  n'a quasiment aucune influence sur le rendement du moteur pour le mode de fonctionnement "Pan" dans la gamme de fréquence accessible. Néanmoins elle influe à travers  $t_1$  sur son efficacité avec la méthode inertielle. En fonction de  $t_2$ , elle est comprise typiquement entre  $1000 Hz$  et  $4000 Hz$ . Afin d'être comparées, les mesures de déplacement du moteur ont toutes été effectuées dans des conditions de fonctionnement optimales. Il existe une tension seuil en dessous de laquelle le prisme ne se déplace pas. Celle-ci est d'autant plus grande que le ressort de maintien utilisé est rigide. Elle correspond à la tension pour laquelle les forces de cisaillement des pieds sont égales aux forces de frottement. Dans une certaine limite, on peut améliorer le rendement du moteur en assouplissant au maximum le ressort, mais trop de souplesse serait aussi synonyme d'une plus grande sensibilité du système aux vibrations extérieures, qui perturbent les signaux d'acquisition des images et des spectres. Il s'agit donc de trouver un compromis. Bien que l'efficacité des méthodes "Pan" et inertielle soit comparables à température ambiante, il semble que la méthode "Pan" donne de meilleurs résultats et offre le plus de reproductibilité lors de l'utilisation du moteur à basse température, alors que le rendement piezo-électrique des céramiques est diminué.

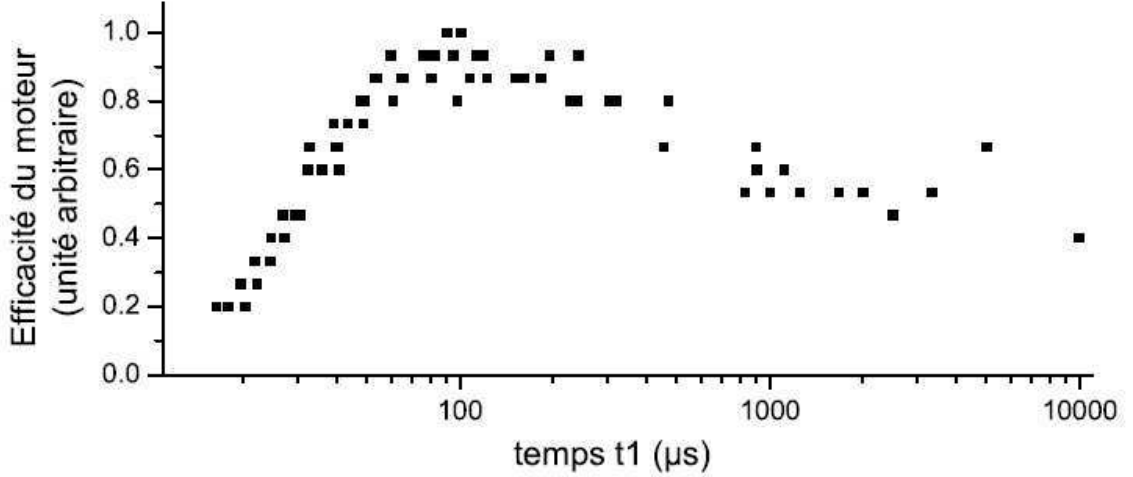


FIG. 1.8 – Influence du paramètre  $t_1$  sur l'efficacité du moteur (Rigidité du ressort : moyenne,  $V_{max} = 80V$ )

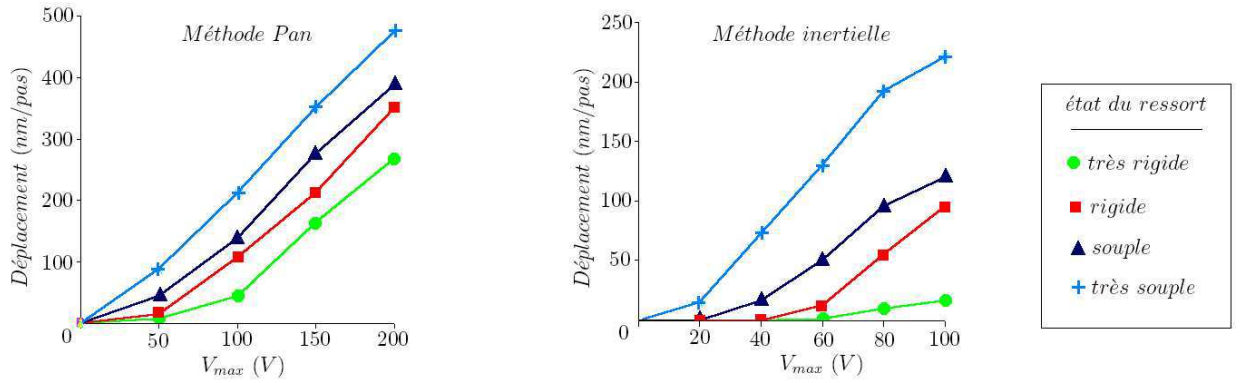
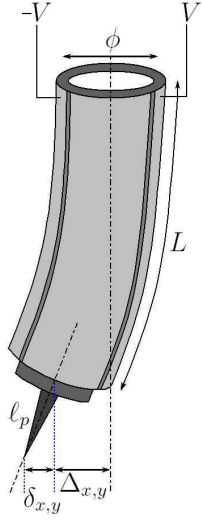


FIG. 1.9 – Efficacité du moteur avec la méthode "Pan" et la méthode "Inertielle" en fonction de la rigidité du système (Attention aux échelles).

### 1.3.2 Le scanner

Le scanner est une des parties les plus importantes du microscope. Il est constitué d'un tube piézo-électrique dont les surfaces intérieures et extérieures sont métallisées et au bout duquel est accrochée la pointe. La surface extérieure est divisée en 4 segments dans la longueur du tube, chacun pouvant être polarisé indépendamment des autres. En appliquant une tension entre l'ensemble des électrodes extérieures et l'électrode intérieure, le tube s'allonge ou au contraire se raccourcit. En appliquant une différence de potentiel entre deux électrodes extérieures en regard, le tube se déforme selon les directions  $x$  ou  $y$ . Le scanner permet de déplacer la pointe avec une précision sub-nanométrique dans les trois directions de l'espace. Bien que les premiers scanners étaient composés de trois barreaux piézo-électriques orthogonaux, la géométrie "tube" est désormais la plus utilisée grâce à ses bonnes performances électro-mécaniques [16].



Théoriquement, les déplacements du tube sont donnés par les formules suivantes [17] :

$$\Delta_{x,y} = \frac{1.8 V d_{3,1} L^2}{\phi e} \text{ et } \Delta_z = \frac{d_{3,1} V L}{e} \quad (1.5)$$

où  $V$  est la tension sur les électrodes du tube,  $d_{3,1}$  est le coefficient de dilatation du matériau piézo-électrique,  $L$  est la longueur du tube,  $\phi$  son diamètre moyen et  $e$  sa toile. La longueur de la pointe  $\ell_p$  apporte une correction pour les déplacements dans le plan  $\{x, y\}$  :

$$\delta_{x,y} = \left. \frac{\partial \Delta_{x,y}(z)}{\partial z} \right|_{z=L} \times \ell_p = \frac{3.6 V d_{3,1} L \ell_p}{\phi e}$$

Le balayage de la pointe est donc donné par :

$$\Delta_{x,y}^{bal} = 2 \times \left( \frac{1.8 V d_{3,1}}{\phi e} [(L + 2\ell_p)L] \right) \quad (1.6)$$

Les déplacements du tube dans le plan  $\{x, y\}$  ont été étalonnés en fonction de la tension en observant avec le microscope une mire constituée de lignes verticales et horizontales de largeur connue ( $1\mu\text{m}$ ). Les résultats obtenus ont été comparés avec la formule théorique 1.6 et sont présentés sur la figure 1.10. L'ajustement est correct surtout pour les faibles tensions, mais se dégrade par la suite. Cette tendance suggère que des corrections non-linéaires avec la tension peuvent être à l'origine de ce désaccord. Les images très distordues de la mire pour les grands balayages sont aussi en faveur de cette hypothèse. En ajoutant une correction du troisième ordre par rapport à  $V$  à la relation 1.6, on obtient :  $\Delta_{3^{\text{ème ordre}}}^{bal} = \Delta_{x,y}^{bal} \times (1 + \beta \times V^2)$  où  $\beta$  est un paramètre d'ajustement valant  $1,5 \cdot 10^{-5} \mu\text{m}/V^2$ .

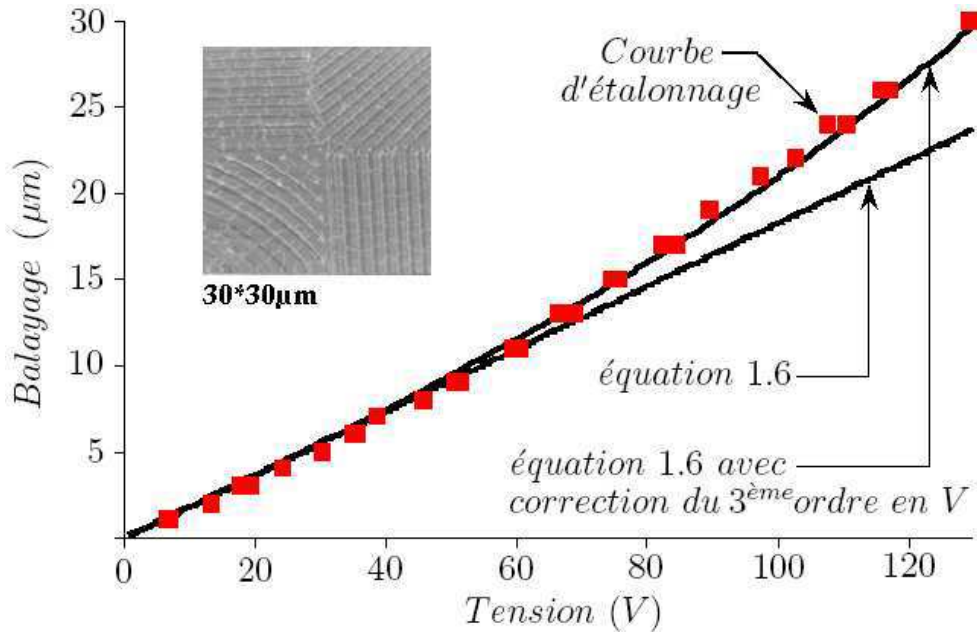


FIG. 1.10 – Courbe d'étalonnage des déplacements du scanner et image STM de la mire.



L'étalonnage ci-dessus, effectué à température ambiante, n'est pas valable aux basses températures. En effet, le coefficient piézo-électrique  $d_{3,1}$  diminue en fonction de la température, réduisant ainsi les déplacements du scanner. Le balayage maximum du tube a été déterminé expérimentalement de la même façon que précédemment en fonction de la température afin d'établir sa courbe d'étalonnage (Fig. 1.11). La gamme de température accessible lors de cette expérience varie entre  $300K$  et  $1,5K$ . Le comportement de  $d_{3,1}(T)$  est assez bien reproduit avec une courbe

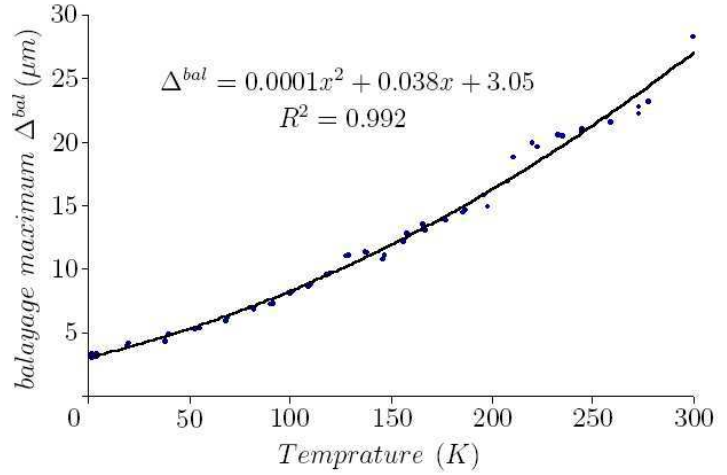


FIG. 1.11 — Déplacement maximum du scanner (en  $x$  et  $y$ ) en fonction de la température.

de tendance polynomiale de second degré, dont l'équation est indiquée sur la figure, que nous extrapolerons par la suite pour déterminer la taille des images acquises à des températures plus basses ( $\simeq 100 mK$ ). Le rapport piézo-électrique  $\gamma = \Delta_{T=300K}^{bal} / \Delta_{T=1K}^{bal}$  est estimé à 10 environ, c'est à dire près de deux fois plus que ceux indiqués dans la littérature. La longueur du tube que nous utilisons, relativement grande, favorise les effets non-linéaires et peut être à l'origine de ce désaccord. Petit à petit, les performances du scanner diminuent après plusieurs cyclages thermiques. Pour s'affranchir de cet effet, le tube est repolarisé régulièrement en appliquant entre ses électrodes intérieure et extérieures une tension de  $250V$  à  $150^\circ C$  pendant 1 heure. Bien que la repolarisation s'avère très efficace en général, il est impossible de chaque fois de garantir les lois d'étalonnage établies précédemment. De ce fait, les échelles reportées sur les images présentées au cours de cette thèse sont déterminées d'après un recoupement des valeurs issues des lois d'étalonnage et de celles déterminées à partir d'une structure de taille connue de l'image (motif lithographié, grains etc...). Cependant, il subsiste toujours une incertitude de l'ordre de 10% environ.

Caractéristiques physiques du tube		
Description	symbole	valeur
Longueur du tube (mm)	$L$	23
Longueur de la pointe (mm)	$\ell_p$	3
Coef. Piézo. (mm/V)	$d_{3,1}$	$1,73 \cdot 10^{-7}$
Diamètre ext. (mm)	$\phi_{ext}$	6,35
Diamètre int. (mm)	$\phi_{int}$	5,588
Toile (mm)	$e$	0,38
Diamètre moyen (mm)	$\phi$	5,97
Masse pointe + porte-pointe (g)	$M$	0,12
Masse du tube (g)	$m$	1,2
Moment quadratique (mm <sup>4</sup> )	$I$	32
Module d'Young (g/mm/s <sup>2</sup> )	$E$	$6,3 \cdot 10^{10}$
Balayage (μm)	$\delta^{bal}$	30
Fréquence propre (KHz)	$f_0$	5,5

l'ensemble très rigide, puis à l'isoler des vibrations basses fréquences (système de ressort, amortissement électro-magnétique ou hydraulique etc...) réalisant ainsi un désaccord d'impédance mécanique. L'ensemble *tube-pointe* est l'élément du microscope le plus sensible aux

L'amplitude des vibrations mécaniques entre la pointe et l'échantillon doit être réduite au maximum pour obtenir la meilleure résolution possible. En particulier, la résolution atomique n'est atteinte que si l'amplitude des vibrations reste inférieure à  $0,1 \text{ \AA}$  sur le domaine de fréquence correspondant au temps de réaction de l'électronique d'asservissement (typiquement  $1 kHz$ ). La transmission des vibrations depuis l'extérieur est diminuée en choisissant et en assemblant les composants du STM de manière à rendre



vibrations extérieures, du fait de sa forme en longueur et de son encastrement par une de ses extrémités seulement. Sa fréquence propre de résonance est donnée par la relation suivante :

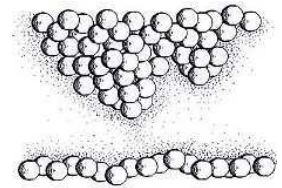
$$f_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{3EI}{(M + 0,23m)L^3}} \quad \text{avec} \quad I = \frac{\pi}{64} (\phi_{ext}^4 - \phi_{int}^4) \quad (1.7)$$

La signification des variables est précisée dans le tableau ci-dessus. La fréquence de résonance du scanner est estimée à 5  $kHz$ . Les tests montrent qu'il est possible d'atteindre couramment la résolution atomique avec un échantillon de graphite HOPG<sup>3</sup>.

### 1.3.3 La pointe

La pointe est un des éléments les plus critiques du microscope. Deux critères permettent de rendre compte de sa qualité :

- **Ses propriétés mécaniques :** la pointe doit être la plus rigide possible pour élever au maximum sa fréquence propre de résonance et être chimiquement stable. Le matériau utilisé est un alliage de platine et d'iridium *Pt* (90%), *Ir* (10%). Le diamètre du fil utilisé est de 0,5  $mm$ . Il est interchangeable et encasté dans un tube métallique de diamètre légèrement supérieur faisant office de porte-pointe. Généralement, la pointe dépasse d'environ 2 à 3  $mm$ . Dans ces conditions, sa fréquence propre de résonance, bien supérieure à celle du scanner, a été estimée à 150  $kHz$
- **La géométrie de son apex :** l'image d'un échantillon obtenue au STM correspond à la topographie réelle de sa surface convoluée avec la géométrie du bout de la pointe. Ainsi celle-ci doit posséder un angle d'ouverture le plus faible possible de manière à obtenir une bonne résolution d'image. Pour des échantillons atomiquement plan, cette condition n'est pas critique : en effet, puisque le courant tunnel est exponentiellement supprimé en fonction de la distance séparant la pointe et l'échantillon, seuls les quelques atomes du bout de la pointe seront impliqués dans le transport du courant tunnel.



La plupart des pointes que nous utilisons sont obtenues en sectionnant avec une pince coupante un fil de *Pt/Ir* selon un angle aigu. L'extrémité de la pointe est naturellement très vive, mais aussi souvent accompagnée de dendrites responsables parfois d'un dédoublement de l'image (*artefact de double pointe*). Bien que cette technique de fabrication des pointes est très satisfaisante pour des échantillons relativement plan, elle n'est pas très adaptée pour l'observation d'échantillons lithographiés dont la rugosité peut atteindre environ 20  $nm$  (voir section 3.1). Nous avons donc cherché à développer une technique d'affinement des pointes.

La technique la plus utilisée est l'électro-érosion [18] : après avoir été grossièrement formée au préalable, la pointe est définitivement affinée électro-chimiquement en la plongeant à travers un ménisque formé par l'électrolyte. Cette technique délicate, qui permet d'atteindre des rayons de courbure inférieurs à 50  $nm$  [19], fonctionne bien lorsque le diamètre initial de la pointe est déjà assez fin (0,25  $mm$  par exemple) : le temps nécessaire d'électro-érosion est assez court et ainsi la probabilité de succès augmente. Dans notre cas, nous avons opté pour une technique similaire [20] mais modifiée afin d'être mieux adaptée pour des pointes de diamètre initial 0,5  $mm$ . Une boule de colle est déposée sur une extrémité de la future

<sup>3</sup>Highly Ordered Pyrolytic Graphite

pointe et plongée à mi-hauteur dans l'électrolyte. Par capillarité, la solution remonte sur les parois de la boule et vient naturellement au contact de la pointe sur une très faible surface (Fig. 1.12-②). La région ainsi exposée est électro-érodée et s'amincit jusqu'à ce que la boule isolante tombe, arrêtant automatiquement le passage du courant et laissant une pointe acérée.

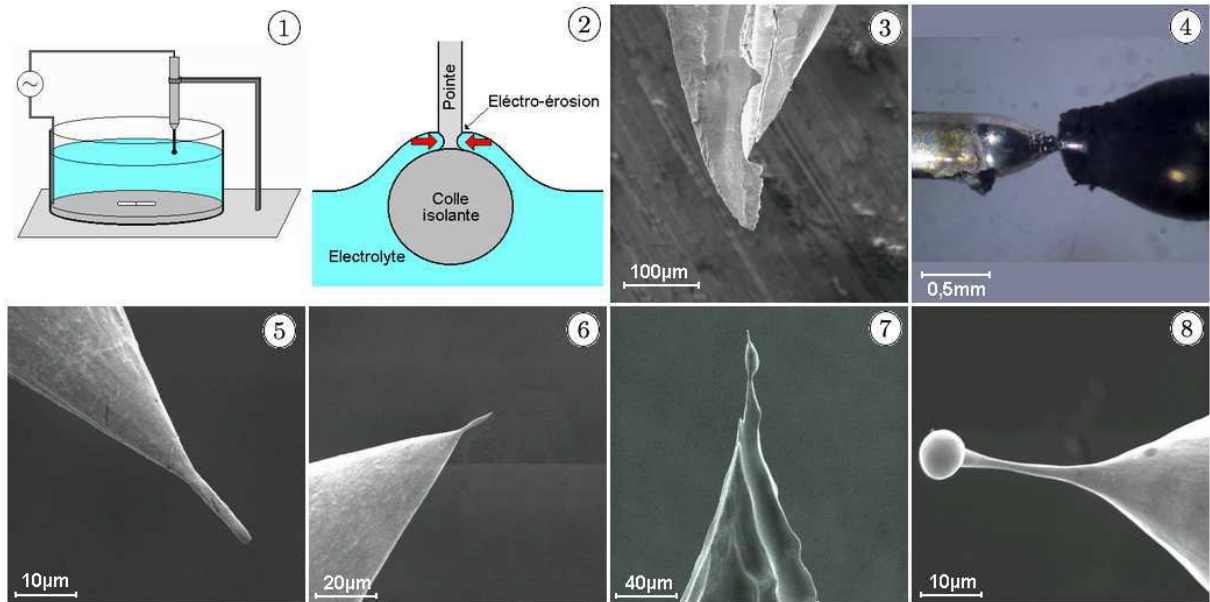


FIG. 1.12 – ① Schéma du dispositif expérimental pour l'électro-érosion des pointes. ② Lorsque la boule de colle est plongée à mi-hauteur dans l'électrolyte, celui-ci vient au contact de la zone métallique exposée par capillarité. Ainsi l'électro-érosion permet de former naturellement des pointes de faible angle d'ouverture. ③ Photo MEB d'une pointe coupée à la pince. Bien que l'apex soit très vif, la forme générale de la pointe est très mal contrôlée. ④ Photo d'une pointe dont l'électro-érosion a été interrompue : le cône de la pointe est déjà formé et s'amincit petit à petit. ⑤ & ⑥ Photo MEB de pointes obtenues par électro-érosion et nettoyée dans de l'acide sulfurique (10%). ⑦ Photo MEB d'une pointe électro-érodée sans ajout d'acétone dans la solution : les (grosses) bulles de chlore accompagnant la réaction peuvent considérablement modifier l'aspect des pointes. ⑧ Quelques fois, une petite boule se forme sur le bout de la pointe. Dans ce cas, une micro-électrolyse contrôlée sous microscope permet d'éliminer cette boule.

L'électrolyte utilisé est une solution de Chlorure de Sodium saturée. Une tension alternative sinusoïdale ( $12V-50\text{ Hz}$ ) est appliquée aux bornes des électrodes. Le courant d'électrolyse dépend de la profondeur d'immersion de la boule et est généralement réglé à  $150\text{ mA}$  en début d'expérience. L'électrolyse s'accompagne d'un dégagement de vapeurs chlorées qui perturbent l'affinement des pointes en créant des bulles au voisinage de la surface à amincir (Fig. 1.12-④). Pour limiter cet effet, de l'acétone est régulièrement ajoutée au bain. Grâce à un agitateur magnétique, l'électrolyte est mis en rotation pour éviter qu'un complexe noirâtre produit par la réaction ne reste accroché par capillarité à la pointe. Finalement, les pointes sont nettoyées (et éventuellement très finement électro-érodées) dans une solution d'acide sulfurique (10%). Cette technique s'avère adaptée pour l'usage de nos pointes, mais le faible rendement reste encore à améliorer (seulement 15% des pointes présentent un rayon de courbure de moins de  $500\text{ nm}$ ).

### 1.3.4 La table X-Y

Le scanner ne permet d'observer l'échantillon que sur une surface restreinte d'environ  $30 \times 30 \mu\text{m}^2$ , qui se réduit à  $3 \times 3 \mu\text{m}^2$  à basse température. Pour des échantillons lithographiés sur plusieurs centaines de microns (section 3.1), il est nécessaire de pouvoir se déplacer sur une plus grande surface. Basé sur le même principe que le moteur d'approche échantillon-pointe, nous avons donc réalisé une table de déplacement XY offrant un champ total d'observation d'environ  $2 \times 2 \text{ mm}^2$ . Comme le montre la figure 1.13, le scanner est fixé sur une rondelle d'alumine polie, elle-même prise en sandwich par six pieds piézo-électriques. Chaque pied est constitué de  $2 \times 4$  plaquettes assurant un déplacement selon la direction  $x$  ou  $y$ . L'ensemble de la table est ajusté et rigidifié grâce à un ressort appuyant sur une bille. La pression qu'exerce le ressort est réglable en utilisant un jeu de cales de hauteurs différentes.

La table XY fonctionne à la fois avec la méthode inertielle ou la méthode Pan. Les deux méthodes donnent des résultats très similaires (Fig. 1.14) et les déplacements sont comparables avec ceux du moteur d'approche en  $Z$ . Toutefois, nous avons constaté expérimentalement que la table XY cesse de fonctionner en dessous d'une température critique d'environ  $1\text{K}$ . La disposition géométrique des pieds piézo-électriques ainsi que leurs dimensions, plus petites que ceux du moteur en  $Z$ , peuvent expliquer ce mauvais fonctionnement aux très basses températures. Il est important de signaler que la tension seuil de fonctionnement de la table est plus faible et dépend moins de la rigidité du ressort qui la maintient : contrairement au moteur d'approche, la rondelle d'alumine mobile possède un degré de liberté supplémentaire ( $y$ ) par lequel elle peut se dégager dans une situation de blocage selon une direction ( $x$ ) par exemple. Lors d'une utilisation de la table, le scanner est rétracté de manière à éloigner la pointe par rapport à l'échantillon pour ne pas risquer d'en abîmer le bout.

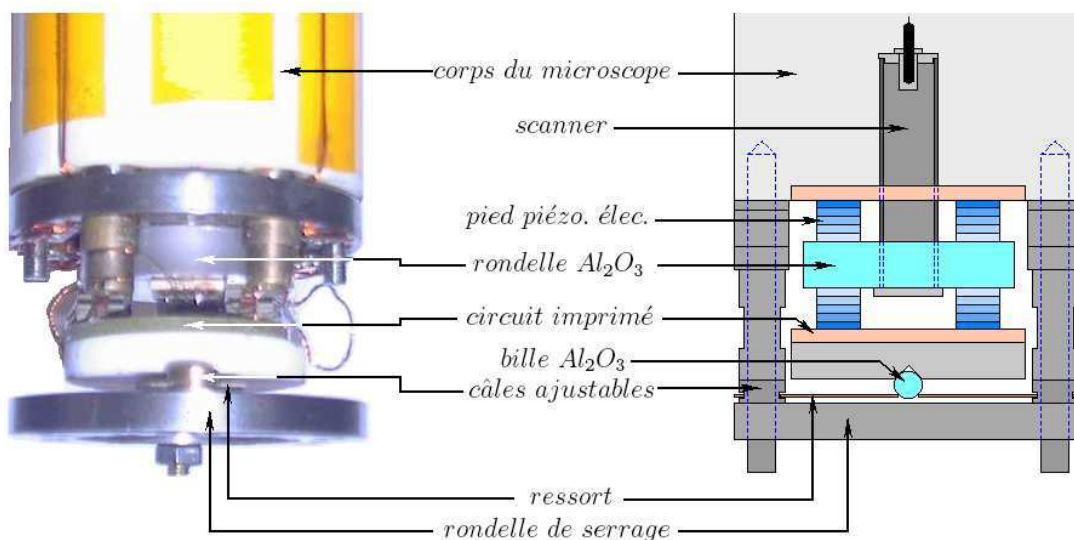


FIG. 1.13 – Schéma et photo de la table de déplacement X-Y

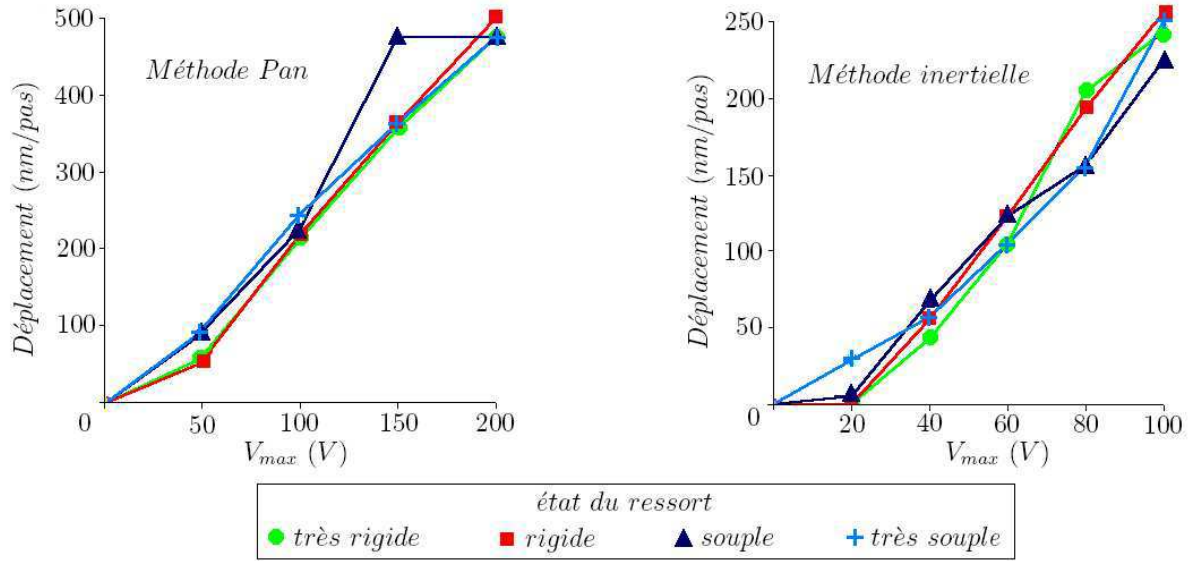


FIG. 1.14 – Courbes de déplacement de la table X-Y avec la méthode "Pan" et la méthode "Inertielle" en fonction de la rigidité du système (Attention aux échelles)

## 1.4 Systèmes cryogéniques

### 1.4.1 Cryostat 1,6 K

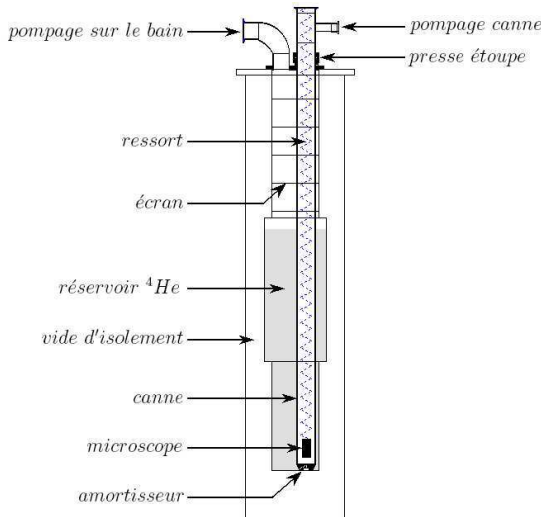


FIG. 1.15 – Schéma du cryostat à  $^4\text{He}$ .

Le microscope peut être rapidement refroidi à 1,6 K en utilisant un cryostat  $^4\text{He}$  standard reposant sur une boudruche remplie d'air. Le STM est suspendu par un ressort d'un mètre de long à l'intérieur d'un tube en inox dans laquelle un vide secondaire est effectué ( $P \simeq 10^{-6} \text{ mb}$ ). L'ensemble est ensuite délicatement introduit dans le cryostat préalablement refroidi à la température de l'azote liquide, lequel est ensuite rempli avec de l'hélium liquide. A ce stade, l'échantillon est chauffé au voisinage de  $50^\circ\text{C}$  pendant 45 minutes environ pour désorber sa surface des contaminants volatils et profiter du cryo-pompage

des parois du tube. Le refroidissement du microscope peut alors débuter : du gaz d'échange  $^4\text{He}$  est alors inséré dans la canne. Sous ces conditions, le microscope atteint la température de 4,2 K en 1h30 (Fig. 1.16), il faut compter encore 30 minutes environ pour descendre à 1,6 K en pompant sur le bain d'hélium. Un thermomètre de type CERNOX collé sur le porte échantillon permet de contrôler en permanence la température. Pendant le refroidissement, la pointe a tendance à se rapprocher de l'échantillon à cause des différences de contractions thermiques des éléments du microscope. Pour éviter qu'elle ne rentre en contact avec l'échantillon, le courant tunnel est mesuré en permanence et dès que ce dernier franchit une valeur seuil, le moteur d'approche est automatiquement activé en sens inverse pour éloigner la pointe de l'échantillon.

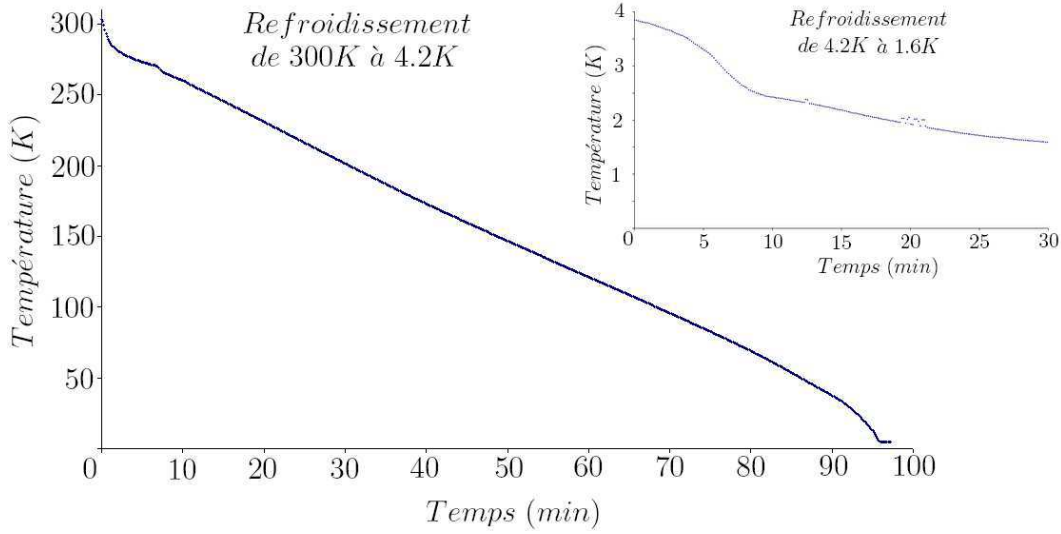


FIG. 1.16 – Refroidissement du microscope en fonction du temps

### 1.4.2 Cryostat 100 mK

Comme nous l'avons vu à la section 1.2, réduire la température permet d'augmenter la résolution énergétique des acquisitions spectroscopiques. Pour atteindre des températures de quelques milli-Kelvin, les cryostats standards à  $^4\text{He}$  ou son isotope  $^3\text{He}$  ne suffisent plus et l'on a recours à des réfrigérateurs à dilution. Le principe de base repose sur la dilution d'un mélange  $^3\text{He}/^4\text{He}$  riche en  $^3\text{He}$  dans une phase riche en  $^4\text{He}$ . Tout se passe alors comme si les atomes d' $^3\text{He}$  pouvaient se détendre dans le volume occupé par les atomes d' $^4\text{He}$ , libérant dans le même temps des frigories. Le refroidissement du microscope entier impose quelques contraintes sur les choix technologiques, notamment en termes d'encombrement et d'accessibilité. Ainsi, le réfrigérateur à dilution que nous utilisons est conçu de manière à ce que la partie la plus froide, sur laquelle est installé le STM, occupe l'étage supérieur très accessible. Ce réfrigérateur ne possède pas de garde d'azote et porte le nom de *Sionludi*<sup>4</sup>, car il est conçu à l'envers des dilutions classiques pour lesquelles l'étage le plus froid est situé aux niveaux inférieurs.

Sionludi est constituée de cinq étages thermalisés à des températures différentes. Des écrans en cuivre, disposés en poupées Russes permettent de limiter les échanges thermiques entre les étages par rayonnement. Pour réduire au maximum la propagation des vibrations extérieures, Sionludi est fixé sur une table massive reposant sur un système pneumatique, dont la fréquence propre de résonance est de l'ordre de quelques Hertz seulement. Sous la table est accrochée une réserve d' $^4\text{He}$  pressurisée qui assure le refroidissement des étages inférieurs de Sionludi grâce à deux circuits de circulation d' $^4\text{He}$  gazeux. Un troisième circuit indépendant des précédents contenant le mélange  $^3\text{He}/^4\text{He}$  est utilisé pour le refroidissement des étages supérieurs, atteignant une température de base de l'ordre de 100 mK. Des filtres radio-fréquences haute-tension installés sur toutes les entrées/sorties électriques de Sionludi permettent de réduire la température électronique de l'échantillon. En ajustant théoriquement avec BCS des spectres de conductance différentielle obtenus sur un échantillon de niobium, nous avons estimé cette température à 250 mK environ.

<sup>4</sup>soit *di-lu-tion*, à l'envers

Le microscope est fixé verticalement sur le dernier étage de Sionludi par l'intermédiaire d'un soufflet destiné à l'immuniser une dernière fois des vibrations. Le couplage thermique entre l'étage à  $100\text{ mK}$  et le soufflet est assuré par du gaz d'échange  $^4\text{He}$  définitivement scellé entre le soufflet et la gamelle extérieure. Enfin des bandelettes en cuivre relient la boîte de mélange à une bride en cuivre sur laquelle est vissé le microscope. Huit thermomètres répartis sur les étages permettent de contrôler le bon fonctionnement du réfrigérateur. Avant le refroidissement, un vide primaire d'environ  $10^{-5}\text{ mb}$  est réalisé dans l'enceinte du cryostat, alors que l'échantillon est chauffé à  $60^\circ\text{C}$  pour améliorer son dégazage. Dans les conditions standards de fonctionnement, le refroidissement du microscope de  $300\text{ K}$  à  $4,2\text{ K}$  dure environ 10h et a lieu pendant la nuit, puis il faut compter encore 4h pour atteindre  $100\text{ mK}$ .

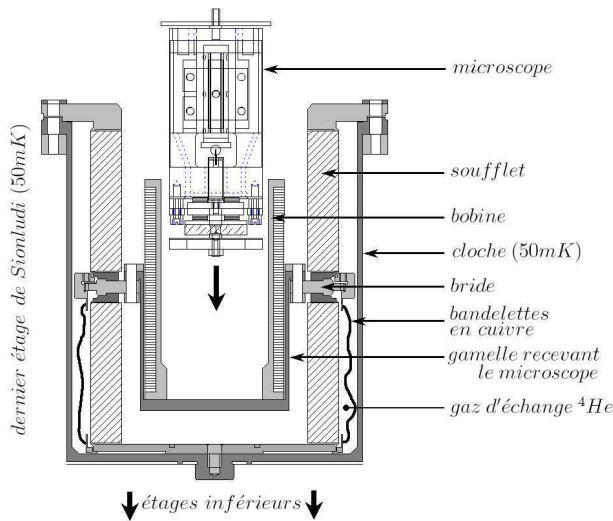


FIG. 1.17 – Schéma de l'installation du microscope et de la bobine de champ sur l'étage à  $100\text{ mK}$ . La thermalisation de l'ensemble s'effectue par l'intermédiaire d'une gamelle en cuivre à la fois avec le gaz d'échange  $^4\text{He}$  et les bandelettes de cuivres.

Nous souhaitons aussi avoir la possibilité d'étudier les propriétés électroniques de nos échantillons sous champ magnétique. Pour cela, nous avons dessiné et réalisé une bobine de champ supraconductrice directement installée entre le microscope et le soufflet. De manière à dissiper rapidement la puissance apportée par effet Joule au niveau des contacts d'amenées du courant de la bobine, ceux-ci devaient être placés sur l'étage à  $4,2\text{ K}$ . Le fil de bobine utilisé est composé de nombreux brins supraconducteurs en Niobium/Titane dans une matrice d'un alliage Cuivre/Nickel, le tout gainé dans un vernis isolant. Après plusieurs tentatives, nous avons déterminé la longueur de fils à utiliser entre la bobine à  $100\text{ mK}$  et la connectique à  $4,2\text{ K}$  qui permette à la fois un gradient thermique et une thermalisation suffisante du fil lui-même. Les caractéristiques de la bobine sont données dans le tableau ci-dessous. Le champ magnétique théorique maximum est de  $1,2\text{ T}$  correspondant à un courant critique du fil de  $5\text{ A}$  donné par le constructeur. Malheureusement, le fil (très fin) a été fragilisé lors de la construction de la bobine et son courant critique n'est que de  $1,3\text{ A}$ , donnant un champ magnétique maximum de  $0,3\text{ T}$ .



Longueur de fil	2700 m
Nb. total de spires	18920
Diamètre du fil	0,1 mm
Hauteur bobine	80 mm
Diamètre bobine	48 mm
Poids total	385 g
Longueur des fils d'amenés	420 mm
Champ magnétique au centre	(0,25 T/A)

## 1.5 Présentation des données expérimentales

### 1.5.1 Traitement des images

En fonction des paramètres d'acquisition, la qualité d'image obtenue avec le STM ne sera pas la même. Au cours d'une ligne de balayage, l'acquisition de la topographie n'a lieu que pour certains points, dont le nombre  $N$  peut être choisi. Sur chaque point, la pointe est d'abord stabilisée pendant le temps  $t_1$ , puis l'acquisition et le moyennage des données a lieu pendant le temps  $t_2$ . En règle générale, plus l'image est acquise lentement ( $N$ ,  $t_1$  et  $t_2$  grands), plus sa qualité est bonne. Ceci est particulièrement vrai lorsque la taille des images est grande et que la surface de l'échantillon est assez rugueuse : la vitesse de déplacement de la pointe doit être suffisamment faible pour ne pas risquer de la faire rentrer en contact avec l'échantillon. La constante de temps de régulation est aussi un paramètre ajustable important : elle doit être suffisamment faible de manière à observer le maximum de détails de l'échantillon, tout en restant dans les limites de stabilité de la boucle d'asservissement. Des défauts dans les images peuvent provenir d'un changement des conditions tunnel (réorganisation des atomes du bout de la pointe, présence de poussières ou d'impuretés, présence d'oxyde à la surface des échantillons). Ils se traduisent sur l'image par des zones parallèles au sens de balayage et d'un contraste différent par rapport au reste de l'image. Tout devient encore plus difficile à basse température : la réduction des performances du scanner accentue les problèmes liés à la rugosité de la surface et les impuretés (ou oxydes) prennent généralement un caractère isolant empêchant de bonnes conditions tunnel. Un bon nettoyage et une observation à température ambiante des échantillons sont des précautions préalables nécessaires avant tout refroidissement.

Dans certains cas, la qualité des images peut être améliorée et les défauts supprimés par un traitement numérique [21]. Par la suite, toutes les images présentées auront simplement subi un traitement de type "soustraction du plan moyen" qui permet de s'affranchir de l'inclinaison entre le plan de balayage de la pointe du microscope et celui de l'échantillon. D'autres traitements d'images éventuels seront précisés au cas par cas.

### 1.5.2 Traitement des spectres

L'électronique du STM (W.A. TOPS SYSTEM II) que nous utilisons permet d'enregistrer automatiquement  $n = 1, 2, 4, 8$  ou 16 caractéristiques  $I(V)$  consécutivement en réactivant la régulation de la hauteur de la pointe entre chaque acquisition. La tension de polarisation  $V_p$ , comprise entre  $\pm 10$  V maximum, est codée sur 12 bits. Toutefois, pour l'étude des supraconducteurs, nous n'avons besoin d'enregistrer les spectres que sur une gamme de tension de l'ordre de  $\pm 5$  mV. Expérimentalement, nous utilisons un diviseur de tension (facteur 483) pour accéder plus facilement au domaine des milli-volts. Dans ces conditions, la résolution est d'environ  $(2 \times 10)/(483 \times 2^{12}) = 10 \mu V$ , correspondant à une température équivalente de 100 mK. Un PC muni d'une carte d'acquisition Keithley DAS 1802ST (12 bits) est uniquement dédié à l'enregistrement des spectres. Celui-ci communique avec l'électronique du STM via un port logique TTL. La structure des fichiers enregistrés est indiquée sur la figure 1.18.



Par programmation, l'acquisition des spectres a été automatisée selon deux modes :

- **Mode fixe.** Ce mode permet d'enregistrer  $N = 1, 16, 32, 64, 128$  ou  $256$  fichiers contenant  $n$  caractéristiques, soit un total de  $n \times N$  spectres.
- **Mode déplacement** Ce mode permet d'enregistrer  $n$  spectres en un point, puis de déplacer avec le scanner selon la direction  $x$  (ou  $y$ ) avant de recommencer une nouvelle acquisition, et ce  $N$  fois. Le pas entre les acquisitions est donné par  $p = d_{max}/N$  où  $d_{max}$  correspond à la distance totale parcourue par la pointe. Simultanément, le profil de la ligne de balayage est enregistré dans un fichier séparé.

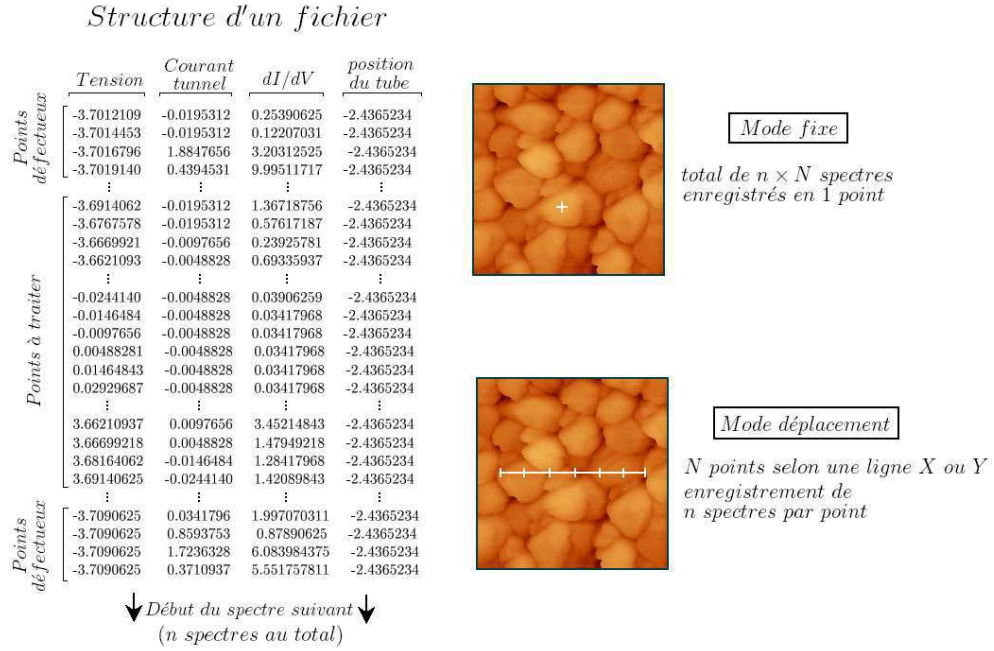


FIG. 1.18 – Illustration de l'acquisition des spectres dans le *mode fixe* et dans le *mode déplacement*. Chaque fichier est constitué de 1 à  $n$  spectres enregistrés les uns à la suite des autres.

Le bruit sur le courant tunnel et sur la conductance différentielle a principalement deux origines : une électrique et une mécanique. Dans le premier cas, des oscillations de fréquences fixes généralement multiples de  $50 \text{ Hz}$  sont clairement visibles. Dans le deuxième cas, la pointe n'est pas très bien stabilisée et ses vibrations d'amplitude  $\delta d$  engendrent du bruit sur le courant tunnel tel que  $\frac{\delta I_t}{I_t} = 2k\delta d$ . Le bruit d'origine mécanique étant proportionnel au courant tunnel, il l'est aussi par rapport à la tension de polarisation ( $V_p = R_t \times I_t$ ) : ce bruit est facilement identifiable, car il est surtout visible aux extrémités des caractéristiques  $I(V)$  et  $dI/dV(V)$ , là où les valeurs de  $|V_p|$  sont les plus grandes.

Un des avantages du STM est la possibilité de pouvoir sonder la matière de façon très locale ; mais paradoxalement cette sensibilité peut aussi s'avérer être un inconvénient car nous enregistrons beaucoup de spectres singuliers, qui dépendent de l'environnement local ou de l'interaction pointe-échantillon auquel nous n'avons pas accès. Ainsi, avant d'être exploités, les fichiers enregistrés sont traités grâce à différents algorithmes écrits en langage C. Le but de ces programmes est avant tout de permettre un traitement rapide et systéma-



tique d'un grand nombre de données (en moyenne, environ 5000 spectres sont enregistrés pendant une campagne de mesure) et d'améliorer le rapport signal/bruit. Ces programmes nous évitent entre autre une sélection visuelle des fichiers basée sur des critères très subjectifs. Néanmoins, ils peuvent aussi nous dissimuler des informations physiques importantes ou introduire artificiellement des artefacts de mesure : chaque fois que nous soupçonnons un tel effet, les données brutes concernées sont alors examinées une à une afin de valider ou d'infirmer les constatations préliminaires. Pratiquement, le nom des fichiers comporte un numéro et permet de les indexer pour un traitement "à la chaîne". Les différents programmes utilisés sont décrits ci-après.

#### Programme Traitement

Ce programme corrige la tension (division par 483), élimine les points non désirables et sépare les  $n$  spectres d'un fichier en les enregistrant séparément dans de nouveaux fichiers. Cet algorithme permet aussi d'attribuer strictement le même nombre de points à chaque fichiers en éliminant éventuellement quelques points en début et fin de chaque spectre. Cette procédure facilite l'exécution des programmes suivants.

#### Programme Écart type

La qualité des spectres dépend beaucoup de l'état de la jonction tunnel et de la stabilisation de la pointe lors de leur acquisition. Selon les cas, ces conditions peuvent varier au cours d'une campagne d'enregistrement et un nombre plus ou moins important de spectres doivent être ignorés, car trop bruités ou non-représentatifs des propriétés de l'échantillon. C'est le rôle de ce programme qui calcule la courbe moyenne des spectres et détermine à partir de celle-ci un écart type  $e_c$ . Le programme permet ensuite de sélectionner ou de rejeter un spectre selon une valeur seuil de  $e_c$ , choisie par l'utilisateur.

#### Programme Moyenne

Ce programme permet de moyenner plusieurs spectres entre eux afin d'en réduire le bruit. En association avec le programme précédent, seuls les spectres de bonne qualité sont sélectionnés et moyennés.

#### Programme Reconstruction

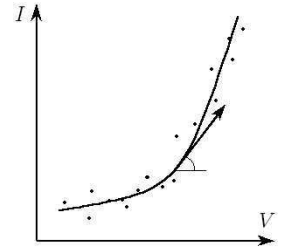
Cet algorithme s'utilise directement après le programme de traitement pour des fichiers enregistrés dans le mode déplacement. Il permet de moyenner  $n$  fichiers consécutifs, de manière à reconstruire la variation spatiale des spectres en attribuant 1 spectre moyenné par point de la ligne de balayage.

#### Programme Lissage

Comme son nom l'indique, ce programme permet de lisser les spectres : chaque point  $k$  du fichier est remplacé par la moyenne des points compris entre  $k - z$  et  $k + z$  où  $z$  peut être choisi par l'utilisateur. La fenêtre de lissage ( $2z + 1$  points) ne doit pas être trop grande sous peine de perdre la résolution énergétique des spectres. Ce programme est surtout utilisé pour lisser la caractéristique  $I(V)$  avant de la dériver (Programme dérivation).

Programme Dérivation

Ce programme permet de dériver numériquement la courbe  $I(V)$ . Pour s'affranchir au maximum du bruit des données expérimentales, la valeur de la dérivée affectée au point  $k$  correspond au coefficient directeur de la droite tangente à la régression parabolique d'ordre 3 de la courbe  $I(V)$  sur une fenêtre de  $j$  points.  $j$  est choisi de manière à trouver un compromis entre une courbe  $dI/dV$  réaliste mais très bruitée ( $j$  trop faible) et une courbe peu bruitée mais trop aplatie ( $j$  trop grand).

Programme Redressement/normalisation

Afin d'être comparés, les spectres sont normalisés de manière à ce que la conductance différentielle soit égale à 1 pour  $V_p = V_{max}$ . Il arrive que certains spectres soient de bonne qualité mais "inclinés" (principalement à cause d'un éloignement ou d'un rapprochement progressif de la pointe avec l'échantillon lors d'une acquisition). Ce programme permet aussi de redresser automatiquement de tels spectres.

Ces programmes peuvent être combinés de différentes manières selon les cas. Le diagramme de la figure 1.19 est un exemple typique d'utilisation des programmes.

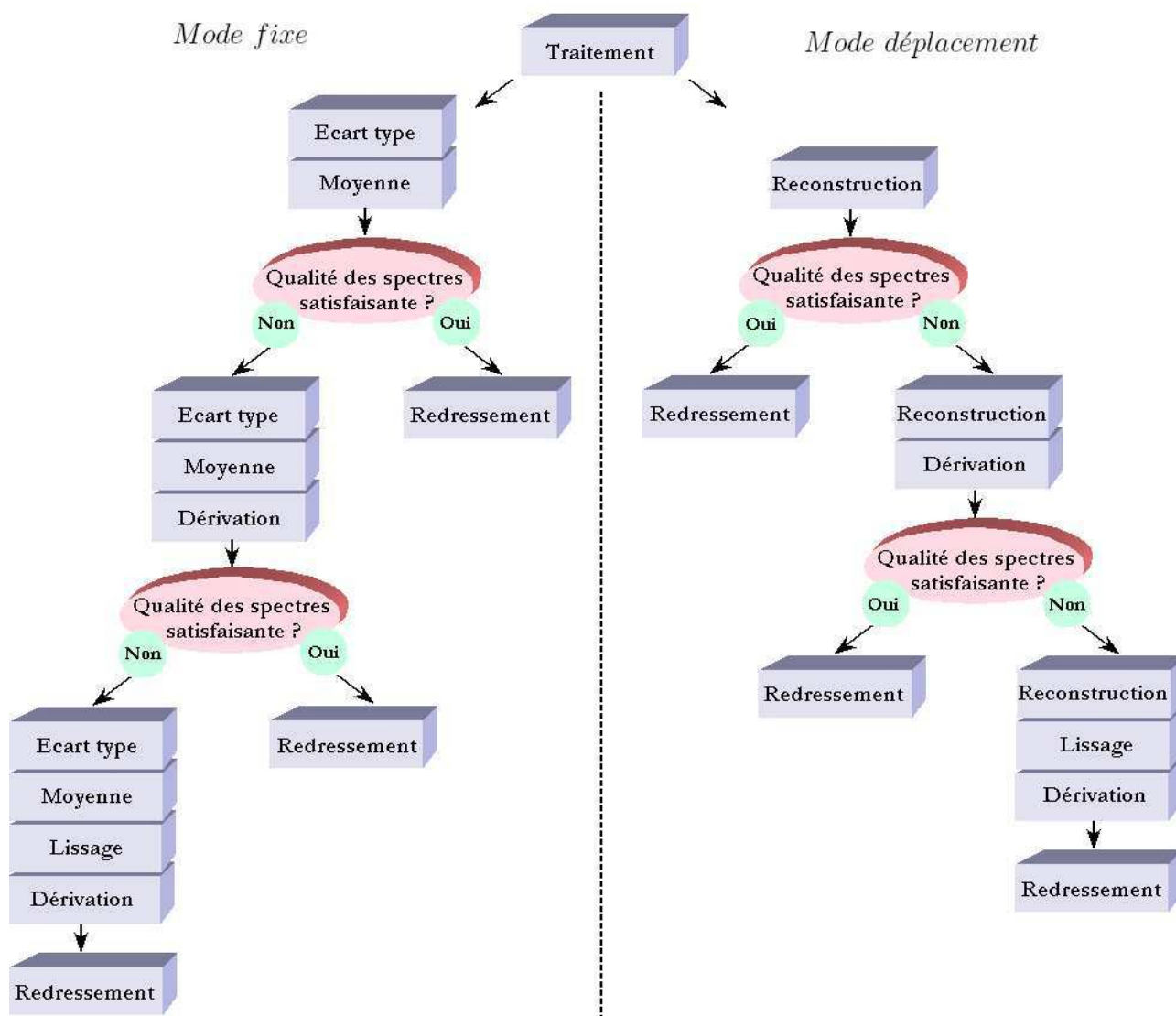


FIG. 1.19 – Exemple d'utilisation des programmes de traitement des spectres. Chaque programme utilise des paramètres qu'il est possible d'ajuster pour obtenir les meilleurs résultats. A mesure que l'on améliore le rapport signal/bruit, les spectres deviennent de plus en plus lissés : le but est de trouver le bon compromis entre des spectres peu bruités mais aussi peu déformés par les algorithmes de traitement.

## Chapitre 2

# Systèmes Supraconducteur - Metal Normal

Théoriquement, l'effet de proximité peut être décrit selon deux approches équivalentes. Alors que la première traite surtout de supraconductivité induite dans le métal normal et repose sur un traitement mathématique élaboré à travers l'approximation quasi-classique, la deuxième est plus visuelle et est associée à la réflexion d'Andreev. Le but de ce chapitre théorique n'est pas de rentrer trop profondément dans les aspects mathématiques de la résolution des équations qui régissent la physique des contacts [S-N] : le lecteur qui souhaite plus de renseignements dans ce domaine pourra toujours se référer à la bibliographie à la fin de l'ouvrage. Cette partie a été construite en insistant d'avantage sur l'aspect graphique des mécanismes simples qui sont à l'origine de l'effet de proximité. En particulier, le formalisme semi-classique, bien que n'étant pas rigoureusement exact, sera très largement utilisé pour expliquer l'allure de la densité d'états des systèmes considérés.

Les deux premières parties de ce chapitre constituent un rappel des théories couramment utilisées pour décrire l'état métallique normal et supraconducteur. Bien que ces modèles aient déjà été traités dans de nombreux manuels, ces parties ont surtout pour but de se familiariser avec les notions essentielles dont nous aurons besoin par la suite. Puis, en réalisant une structure hybride [S-N], nous verrons de quelle manière les particules circulent du métal normal vers le supraconducteur ou inversement. La troisième partie est consacrée à la description quantique des excitations du système à l'aide des équations fondamentales microscopiques de Bogoliubov - De Gennes et de l'approximation quasi-classique. Ensuite nous aborderons les notions de cohérence de phase et de propagation des excitations dans la partie normale du contact [S-N], autorisant localement des corrélations supraconductrices à se développer en son sein. Enfin, nous étudierons, au cours des trois dernières parties de ce chapitre, différents types de systèmes mésoscopiques pour lesquels l'effet de proximité se manifeste de différentes manières à travers leur densité d'états : bi-couches [S-N] en limite propre, billards d'Andreev et systèmes diffusifs.

## 2.1 l'état métallique

Un centimètre cube de métal contient environ  $10^{22}$  atomes. Chaque atome constitue lui-même un système complexe avec son noyau et son nuage électronique comprenant parfois plusieurs dizaines d'électrons. Tous les électrons n'ont pas le même statut. En effet, la majorité d'entre eux sont fortement liés à leur noyau et écrantent de ce fait les électrons des couches atomiques les plus externes. Ces derniers sont responsables des propriétés physiques de l'état métallique (propriétés optiques, magnétiques, de transport etc...). Mais même en ne considérant que les électrons de conduction, le traitement mathématique exact d'un tel système est encore beaucoup trop compliqué et il est nécessaire de le simplifier. En prenant en compte le phénomène d'écrantage, il est possible de formuler les deux approximations suivantes : le potentiel des ions du réseau cristallin est remplacé par sa moyenne spatiale et les électrons n'interagissent pas entre eux. En d'autres termes, chaque électron pris à part n'est ni sensible aux autres électrons, ni aux ions positifs qui ne servent qu'à assurer l'électroneutralité du système. Ces deux approximations sont à la base du *modèle d'électrons libres et indépendants* [22]. Tout se passe donc comme si un certain nombre d'électrons  $N$  étaient contenus dans un morceau de métal à la manière de molécules de gaz neutres enfermées dans une boîte étanche. Cependant, les électrons sont des entités quantiques de type Fermion. Leur énergie est quantifiée lorsqu'ils sont ainsi confinés dans un espace de dimension  $L$ . A température nulle, les électrons vont en premier lieu occuper les états énergétiques de plus faible énergie (à raison de deux électrons par état en tenant compte des deux spins possibles de l'électron) avant de peupler les états d'énergie supérieure jusqu'à l'énergie de Fermi  $E_F$ . Typiquement, dans un métal, l'énergie de Fermi est de l'ordre d'une dizaine d'électron-volt. La densité des électrons de conduction est reliée à l'énergie de Fermi par la formule suivante :

$$n = \frac{N}{L^3} = \frac{1}{3\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} E_F^{3/2} \quad (2.1)$$

où  $\hbar$  est la constante de Planck modifiée et  $m$  la masse de l'électron.

Lorsque l'on perturbe faiblement le gaz d'électron, c'est à dire lorsque de l'énergie  $\epsilon$  lui est apporté<sup>1</sup>, certains électrons vont occuper un état quantique d'énergie supérieure à celui qu'ils occupaient dans l'état fondamental. Étant donné le caractère fermionique des électrons, seuls ceux au voisinage de  $E_F$  seront en mesure d'absorber le surplus d'énergie en transitant vers un état excité. L'énergie de Fermi sert donc de référence énergétique aux excitations du système d'énergie  $\epsilon = E - E_F$ . La densité d'états  $\rho_{n(E)}$  est une grandeur physique importante pour les systèmes électroniques. Il s'agit du nombre d'états quantiques existant pour un intervalle d'énergie infinitésimal, à une énergie donnée. Elle est donnée par la formule suivante :

$$\rho_{n(E)} = \frac{d n(E)}{dE} = \frac{1}{2\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{1/2} \quad (2.2)$$

Proche de l'énergie de Fermi, la dépendance de la densité d'états sur un intervalle d'énergie  $\epsilon \ll E_F$  est, en première approximation, constante et vaut donc  $\rho_n = \frac{1}{2\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} E_F^{1/2}$ . Pour les mesures spectroscopiques réalisées avec le STM où l'exploration énergétique n'est que de quelques *meV* par rapport au niveau de Fermi (plusieurs eV), cette approximation

---

<sup>1</sup> $\epsilon$  est de l'ordre de quelques milli électron-volts

pour un métal normal est très satisfaisante.

Le modèle d'électrons libres et indépendants est basé sur deux approximations fortes et est incapable d'expliquer certains phénomènes tels que la structure de bande liée au potentiel périodique créé par les ions du réseau cristallin, ou encore les excitations collectives rendues possibles par l'interaction de longue portée entre les électrons. De tels effets sortent du cadre de cette thèse et seront ignorés par la suite. Notons juste que l'énergie  $\epsilon$  associée aux excitations élémentaires (ou quasi-particules) est renormalisée pour tenir compte des interactions électroniques et du fait que les quasi-particules ont une durée de vie finie. Dans la suite, nous utiliserons indifféremment le mot "particule" ou "électron" pour désigner en réalité les quasi-particules.

Dans la pratique, le réseau cristallin n'est pas continu et homogène, mais au contraire comporte beaucoup de défauts tels que des dislocations, des joints de grain, des impuretés etc... Ces défauts représentent des centres diffuseurs pour les électrons, qui peuvent aussi rentrer en collision entre eux ou avec les phonons. On distingue deux types de collisions : celles dites *élastiques* où l'énergie de l'électron diffusé est la même que celle de l'électron incident et celles dites *inélastiques* qui s'accompagnent d'un échange d'énergie. La distance que parcourt en moyenne un électron avant de subir une collision élastique est appelée le *libre parcours moyen élastique* et sera notée par la suite  $\ell_m$ . De la même manière, les longueurs  $\ell_{ee}$  et  $\ell_{ph}$  sont respectivement définies comme étant la longueur moyenne parcourue entre deux collisions inélastiques du type électron-électron et électron-phonon. Les processus inélastiques ainsi que ceux de spin-flip (retournement du spin de l'électron) limitent la cohérence de phase électronique ; on appelle  $\ell_\phi$  la *longueur de cohérence*, soit  $\ell_\phi = \min[\ell_{ee}, \ell_{ph}, \ell_{sf}]$ .

D'après le modèle de conduction de Drude, il est possible de relier  $\ell_m$  à la densité électronique  $n$  et à la conductivité à température nulle  $\sigma_0$  :

$$\ell_m = \frac{\hbar (3\pi^2)^{1/3} \sigma_0}{e^2 n^{2/3}} \quad (2.3)$$

Lorsque les dimensions caractéristiques de l'échantillon  $L_{sys}$  sont inférieures au libre parcours moyen ( $L_{sys} \ll \ell_m$ ), les électrons sont dans un régime de propagation balistique. Dans le cas contraire, ils sont dans un régime diffusif (Fig. 2.1). La relation d'Einstein permet alors d'exprimer la distance de diffusion  $L$  d'une particule pendant le temps  $t$  :  $L = \sqrt{2Dt}$  où  $D$  est le coefficient de diffusion du matériau<sup>2</sup>.

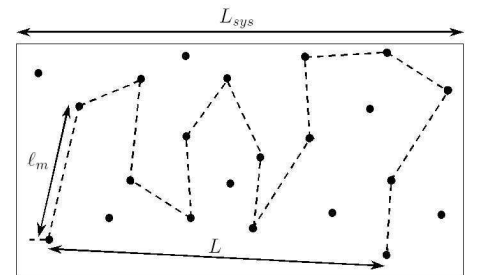


FIG. 2.1 — Exemple d'un système diffusif.

## 2.2 l'état supraconducteur

Notre compréhension et la description des phénomènes physiques liés à la supraconductivité repose à la fois sur des considérations thermodynamiques, des équations phénoménologiques (Équations de London, théorie de Ginzburg-Landau) et sur une théorie quantique microscopique dite théorie BCS (Bardeen-Cooper-Schrieffer) [23]. Macroscopiquement, l'état supraconducteur se caractérise par l'absence de résistivité électrique en courant continu et

<sup>2</sup>D'après la théorie cinétique,  $D = \frac{1}{3} v_F \ell_m$  en 3D.

par des propriétés magnétiques étonnantes, comme par exemple l'effet Meissner. Suivant les matériaux, la température critique  $T_c$  en dessous de laquelle celui-ci devient supraconducteur peut varier de quelques milli degrés Kelvin jusqu'à une vingtaine de degrés Kelvin pour les supraconducteurs conventionnels.

Historiquement, la supraconductivité a été découverte en 1911 par Kamerlingh-Onnes lors d'expériences de conductivité à basse température sur du mercure. Les premières descriptions phénoménologiques apparurent en 1935 lorsque F. et H. London [24] modifièrent la loi d'Ohms pour prendre en compte l'effet Meissner sans toutefois remettre en cause les équations de Maxwell. Plus tard, la théorie de Ginzburg-Landau permit d'approfondir l'étude de la transition supraconductrice en introduisant un paramètre d'ordre complexe  $\Psi(r) = \chi(r) e^{i\varphi(r)}$  où  $\varphi(r)$  la phase du supraconducteur tandis que  $|\chi(r)|^2$  est relié à la densité d'électrons participant à la supraconductivité. Bien que non palpable physiquement, la phase  $\phi(r)$  est à l'origine de nombreux phénomènes, comme l'ont déjà souligné Josephson et Anderson.

Plus tard, Bardeen, Cooper et Schrieffer élaborèrent une théorie microscopique de la supraconductivité, dite théorie BCS. En prenant en compte le sur-écranage des électrons de conduction et l'interaction électron-phonon, le potentiel d'interaction électron-électron peut devenir négatif ( $V_{e-e} < 0$ ), c'est à dire qu'au lieu de se repousser, deux électrons peuvent désormais s'attirer. Ainsi, en considérant par hypothèse une fonction d'onde fondamentale de l'état supraconducteur décrivant deux électrons corrélés de spin opposé, il est possible de montrer que, quelque soit l'intensité du potentiel d'attraction, l'énergie de l'état fondamental d'un tel système est toujours plus faible que celui avec un potentiel d'interaction nul ou positif. En d'autres termes, les électrons auront toujours tendance à se regrouper par paires, appelées aussi *paires de Cooper*. Il est toutefois important de noter que la théorie BCS est une théorie de champ moyen où le potentiel d'interaction électronique  $V_{e-e}$  a été remplacé par sa moyenne spatiale et temporelle  $\langle V_{e-e} \rangle$ . Cette approximation ne tient pas compte des fluctuations de  $V_{e-e}$  et suppose un couplage faible.

En seconde quantification, l'Hamiltonien BCS diagonalisé s'écrit de la façon suivante :

$$H_{BCS} = \sum_{k,\sigma} \zeta_k \gamma_{k,\sigma}^+ \gamma_{k,\sigma} + E_{cond} \quad (2.4)$$

où  $\zeta_k = \sqrt{\epsilon_k^2 + \Delta^2}$  et  $\sigma = \uparrow, \downarrow$

où  $E_{cond}$  est l'énergie de l'état fondamental BCS<sup>3</sup>, tandis que  $\zeta_k$  est l'énergie associée aux excitations élémentaires (appelées aussi "Bogoliubons").  $\gamma_{k,\sigma}^+$  et  $\gamma_{k,\sigma}$  sont des opérateurs de champs respectivement de création et d'annihilation des Bogoliubons. Contrairement aux excitations du métal normal ne faisant intervenir qu'une seule quasi-particule, la fonction d'onde des excitations d'un métal supraconducteur possède deux composantes (espace de Nambu) décrivant deux quasi-particules corrélées : une de type "électron" et une autre de type "trou" [25]. Nous aurons l'occasion de revenir sur ce point par la suite.  $\Delta$  correspond à un "gap" énergétique dans le spectre des excitations élémentaires à  $T = 0$  K (Fig. 2.2). Cela signifie aussi que les excitations du supraconducteur ne peuvent exister que pour des énergies  $\zeta$  supérieures au gap.  $\Delta$  est relié au potentiel d'attraction  $V_{e-e}$  ainsi qu'à la température critique du supraconducteur  $T_c$  par la relation suivante :  $\Delta_{(T=0)} = 1,76 k_B T_c$ .

---

<sup>3</sup> $E_{cond}$  est aussi appelée : énergie de condensation.

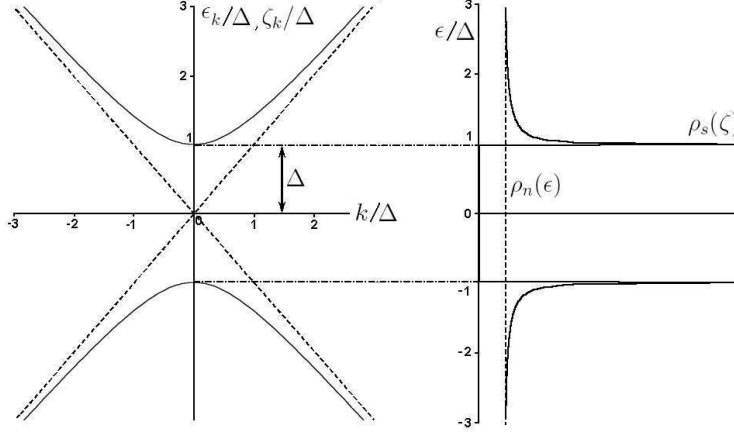


FIG. 2.2 – Spectre des excitations élémentaires et densité d'états à une particule correspondante dans l'état supraconducteur BCS (courbe pleine) et dans l'état normal (courbe pointillée). Ici,  $E_{cond} \equiv 0$

$\Delta$  correspond aussi à l'énergie de formation d'une paire de Cooper. En utilisant le principe d'incertitude d'Heisenberg, il est possible d'évaluer l'extension spatiale d'une paire de Cooper :  $\xi_s^b = v_F \cdot \delta t \approx v_F \cdot \frac{\hbar}{\Delta} \approx \frac{\hbar v_F}{k_B T_c}$  dans les systèmes balistiques tandis que  $\xi_s^d \approx \sqrt{\hbar v_F \ell_m / \Delta} \approx \sqrt{\hbar D_s / \Delta}$  dans les systèmes diffusifs.  $\xi_s^{b,d}$  s'appelle aussi *la longueur de cohérence supraconductrice*.

D'après l'écriture précédente du Hamiltonien BCS, les excitations élémentaires d'un supraconducteur peuvent être simplement décrites à l'aide de quasi-particules auxquelles est associée l'énergie  $\zeta$ . Ce modèle correspond exactement à celui de l'état normal mais pour lequel l'énergie associée aux quasi-particules était  $\epsilon$ . Par analogie, il est donc possible d'obtenir la densité d'états des excitations supraconductrices :

$$\rho_n(\epsilon) d\epsilon = \rho_s(\zeta) d\zeta \quad \text{soit} \quad \rho_s(\zeta) \propto \left( \frac{d\zeta}{d\epsilon} \right)^{-1} = \frac{\zeta}{\sqrt{\zeta^2 - \Delta^2}} \quad (2.5)$$

Contrairement à celle d'un métal normal, la densité d'états d'un supraconducteur présente de fortes discontinuités : elle est nulle pour  $|\zeta| < \Delta$  et quasi-infinie pour  $\zeta = \pm \Delta$  avant de retrouver une valeur constante et égale à celle de l'état normal pour  $|\zeta| \gg \Delta$ . Il est important de préciser toutefois que le nombre d'états total reste conservé lors de la transition supraconductrice  $\left( \int_{-\infty}^{+\infty} \rho_n(\epsilon) d\epsilon = \int_{-\infty}^{+\infty} \rho_s(\zeta) d\zeta \right)$ .

## 2.3 Transfert et réflexion des particules à l'interface SN

La proximité d'un métal supraconducteur avec un métal normal change localement les propriétés électroniques des deux métaux au voisinage de l'interface. Tandis que le gap du supraconducteur (S) est localement affaibli, les corrélations supraconductrices débordent dans le métal normal (N) qui devient ainsi supraconducteur par proximité sur une faible épaisseur. A cause de la présence d'un "gap" dans le spectre des excitations, il n'existe pas d'état à une particule dans le supraconducteur susceptible de recevoir les électrons du métal normal : le transfert de (N) à (S) de particules d'énergies  $\epsilon < \Delta$  est impossible. Par contre, en prenant en considération les processus de second ordre (c'est à dire ceux impliquant deux particules), *la réflexion d'Andreev* [26] permet de convertir les électrons du métal normal en paires de Cooper dans le supraconducteur.



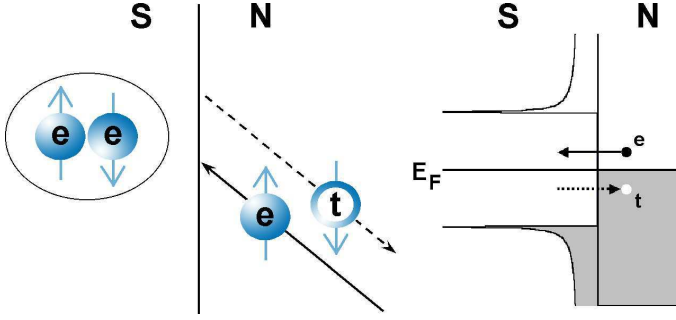


FIG. 2.3 — Reflexion d'Andreev. un électron incident (e) est rétro-réfléchi sous la forme d'un trou (t) tandis qu'une paire de Cooper est créée dans le supraconducteur.

Le processus microscopique de la réflexion d'Andreev est schématisé sur la figure 2.3. A l'interface entre (N) et (S), un électron incident de spin "up" ("down") depuis (N) sera rétro-réfléchi et converti en une excitation de type trou de spin "down" ("up") [27]. Ces deux entités forment une paire, appelée aussi *paire d'Andreev*. Puisque particules et trous ont des charges de signes opposés, la charge n'est pas conservée lors de ce processus et présente un déficit de  $2e$ .

Cette charge manquante se retrouve du côté supraconducteur sous la forme d'une paire de Cooper. Ce résultat a entre autre été vérifié expérimentalement par des mesures de bruit de grenaille pour des contacts [S-N] [28]. L'énergie de la particule incidente  $\epsilon$  au dessus du niveau de Fermi sera entièrement restituée dans le trou réfléchi ( $\epsilon$  au dessous du niveau de Fermi). La réflexion d'Andreev est une rétro-réflexion, c'est à dire que les trois composantes du vecteur d'onde de la particule réfléchie sont égaux (ou presque) mais opposées à ceux de la particule incidente. Le trou réfléchi suit alors le même chemin que celui de l'électron incident, mais dans le sens inverse. Rigoureusement, la conservation parfaite du moment n'est valable que pour  $\epsilon = 0$ , dans le cas contraire,  $\vec{k}_{incident}$  diffère légèrement de  $\vec{k}_{réfléchi}$ . Nous verrons au chapitre suivant quelle conséquence ceci va entraîner sur la portée de l'effet de proximité. La réflexion d'Andreev est réversible et peut aussi être interprétée comme la transformation d'une paire de Cooper en une paire d'Andreev se propageant dans (N). De même, puisque qu'une excitation de type trou ayant un vecteur d'onde  $-\vec{k}$  est équivalente à une excitation de type électron de vecteur d'onde  $\vec{k}$ , il est possible de se représenter une paire d'Andreev comme deux quasi-électrons (ou quasi-trous) se propageant ensemble dans la direction  $\vec{k}$  (ou  $-\vec{k}$ ). Par la suite, nous utiliserons l'une ou l'autre de ces représentations.

La réflexion d'Andreev n'est pas le seul processus qu'une particule incidente puisse subir près de l'interface. En tout, quatre processus sont possibles :

1. Réflexion ordinaire
2. Transmission ordinaire
3. Réflexion d'Andreev
4. Transmission d'Andreev

La nature de l'interface SN est déterminante pour estimer le poids de chacun de ces processus. Ainsi, Blonder, Tinkham et Klapwijk [29] ont modélisé l'interface par une barrière de potentiel de hauteur variable (paramètre  $Z$ ) et ont calculé les probabilités associées à ces processus. Les résultats qu'ils obtiennent ont été reproduits sur la figure 2.4. Naturellement, lorsque la hauteur de la barrière de potentiel à l'interface est grande ( $Z=3$ ), le processus de réflexion ordinaire domine à toutes les énergies. A mesure que la hauteur de la barrière diminue, la réflexion d'Andreev n'est plus négligeable par rapport aux autres processus surtout pour  $\epsilon < \Delta$ . Naturellement, la probabilité de réflexion ordinaire décroît au profit de la transmission ordinaire pour  $\epsilon > \Delta$ . Dans le cas théorique d'une interface complètement transparente, la réflexion d'Andreev est le seul processus possible pour  $\epsilon < \Delta$ , mais sa probabilité diminue rapidement pour céder la place à la transmission ordinaire pour des énergies supérieures au gap. La probabilité de transmission d'Andreev reste faible dans tous les cas.

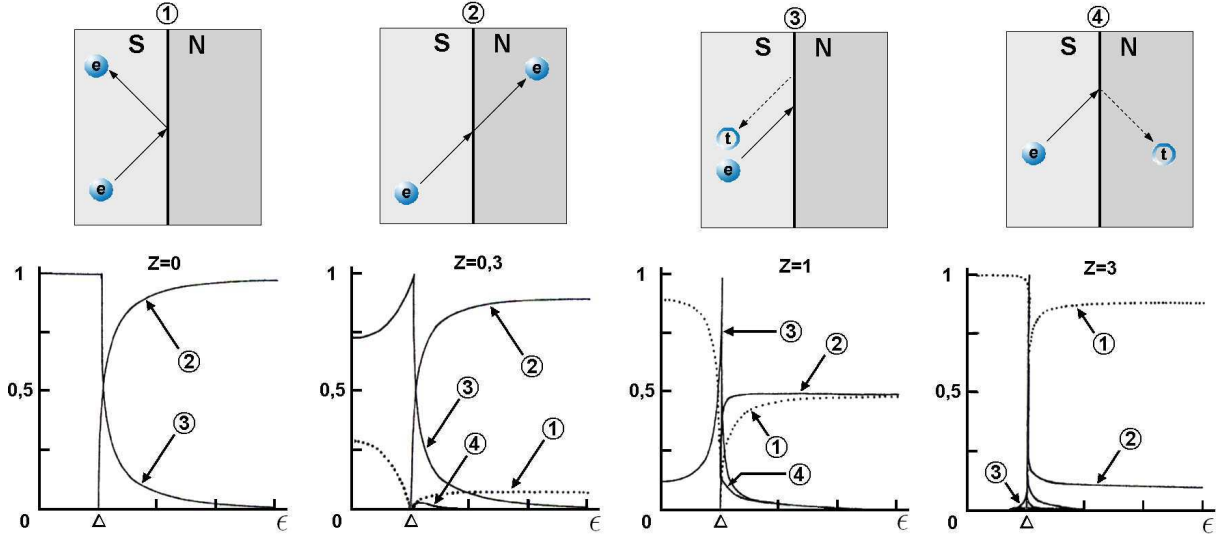


FIG. 2.4 – Schéma des quatres processus possibles de transmission et de réflexion des particules à l'interface SN ainsi que leurs probabilités en fonction de la transparence de la barrière (paramètre  $Z$ ) et de l'énergie de la particule incidente. D'après [29].

## 2.4 L'effet de proximité

Les équations de Bogoliubov-De Gennes [30] permettent de décrire de façon exacte la variation spatiale des propriétés supraconductrices dans les systèmes où le gap  $\Delta(r)$  peut varier spatialement. Les excitations du système sont représentées à l'aide d'une fonction d'onde à deux composantes  $\Psi(r) = [u(r), v(r)]$  qui correspond à un mélange des fonctions d'onde des quasi-particules de type "électron"  $u(r)$  et de type "trou"  $v(r)$ . Ces dernières vérifient le système d'équation suivant :

$$\begin{aligned} \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \mu \right] u(r) + \Delta(r) v(r) &= E u(r) \\ - \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \mu \right] v(r) + \Delta_{(r)}^* u(r) &= E v(r) \end{aligned} \quad (2.6)$$

avec

$$\Delta(r) = \lambda(r) \Xi(r)$$

$E$  représente l'énergie du système tandis que  $\mu$  est le potentiel chimique.  $\lambda(r)$  représente le potentiel effectif d'attraction BCS entre les électrons et  $\Xi(r)$  est calculée de manière self-consistante avec l'équation 2.6 en utilisant :

$$\Xi(r) = \sum_n v_{n(r)}^* u_{n(r)} (1 - 2f(E_n)) \quad (2.7)$$

où  $f(E_n)$  est la fonction de Fermi évaluée à l'énergie propre  $E_n$ , correspondante aux fonctions propres  $u_n$  et  $v_n$ .

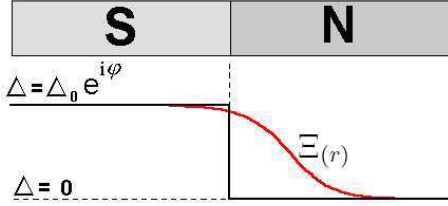


FIG. 2.5 — Dans le modèle des conditions aux limites rigides,  $\Delta_{(r)}$  varie brutalement entre (S) et (N).

entre  $u_{(r)}$  et  $v_{(r)}$ . Cependant, il est possible de se rendre compte que les fonctions d'ondes  $u_{(r)}$  et  $v_{(r)}$  oscillent rapidement (de période de l'ordre de  $\lambda_F$ ) et contiennent des informations qui ne sont pas nécessaires au traitement de l'effet de proximité. L'approximation d'Andreev [26] consiste donc à séparer les contributions des oscillations rapides et lentes de  $u_{(r)}$  et  $v_{(r)}$  en posant  $u_{(r)} = \eta_{(r)} \exp(i k_F r)$  et  $v_{(r)} = \chi_{(r)} \exp(i k_F r)$  où  $\eta_{(r)}$  et  $\chi_{(r)}$  sont des fonctions variant lentement en fonction de  $r$ . En les substituant dans l'équation 2.6 et en négligeant les termes des dérivées d'ordre 2, il reste :

$$\begin{cases} -\frac{i\hbar^2 k_F}{m} \frac{\partial \eta_{(r)}}{\partial r} + \Delta_{(r)} \chi_{(r)} = E \eta_{(r)} \\ \frac{i\hbar^2 k_F}{m} \frac{\partial \chi_{(r)}}{\partial r} + \Delta_{(r)} \eta_{(r)} = E \chi_{(r)} \end{cases} \quad (2.8)$$

L'approximation d'Andreev consiste aussi à négliger tous les processus à l'interface autres que la réflexion d'Andreev. Pourtant, en toute rigueur, cette approximation n'est pas appropriée dans le cas où les quasi-particules viennent au contact du supraconducteur en incidence rasante ( $k_{\perp} \approx 0$ ,  $k_{\parallel} \gg 1$ ) [32]. De même, dans les systèmes où l'épaisseur du supraconducteur est inférieure à la longueur de cohérence, il existe une probabilité non-nulle que des électrons incidents venus du métal normal traversent la couche de supraconducteur et se réfléchissent normalement sur sa surface libre avant de retourner dans le métal normal. Dans de tels cas, l'approximation d'Andreev n'est pas valable et il faut utiliser le traitement quantique exact [33] à partir des équations 2.6, ou bien à partir des fonctions de Green exactes [34], ou encore avoir recours au formalisme des matrices aléatoires [35]. Toutefois, en comparant les résultats du traitement avec et sans approximation d'Andreev pour des systèmes [S-N] ou [S-N-S] dans lesquels les dimensions transverses varient, Blaauboer [36] conclue que les différences restent négligeables.

De même, l'approximation d'Andreev n'est valable que pour des systèmes propres où tous les phénomènes de décohérence peuvent être négligés (systèmes sans impureté, sans interaction électron-phonon ni électron-électron). Plus tard, Eilenberger, Larkin, Ovchinnikov et Eliasberg [37] généraliseront l'approximation d'Andreev pour des systèmes pour lesquels la durée de vie des quasi-particules est finie à travers *l'approximation quasi-classique*. Les équations qu'ils obtiennent sont plus simples que celles issues de la théorie microscopique tout en permettant de décrire correctement les propriétés physiques du système sur des longueurs plus grandes que  $\lambda_F$  [38]. Cette théorie généralisée couvre l'ensemble des phénomènes spécifiques à la supraconductivité inhomogène. Les équations quasi-classiques peuvent aussi être ré-écrites dans le formalisme plus compact des fonctions de Green, qui s'avère être un outil très puissant dans le traitement des systèmes à N corps en interaction. Sans rentrer dans les détails de ce formalisme, on rappelle juste que la supraconductivité inhomogène peut être décrite par deux fonctions de Green dites *normale* et *anormale*, respectivement  $F_{(r,E)}$  et  $G_{(r,E)}$  qui suivent une condition de normalisation :

$$F_{(r,E)}^2 + G_{(r,E)}^2 = 1 \quad (2.9)$$

$F_{(r,E)}$  est une fonction associée aux propriétés des paires électroniques tandis que  $G_{(r,E)}$  est associée aux propriétés des excitations simples du système à l'équilibre. Les grandeurs physiques telles que la densité d'états et l'amplitude de paires peuvent être déduites de  $F_{(r,E)}$  et  $G_{(r,E)}$  à travers les relations suivantes :

$$\rho_{(r,E)} = \propto \Re [G_{(r,E)}] \quad \Xi_{(r,E)} \propto \Im [F_{(r,E)}] \quad (2.10)$$

Les résultats issus de la théorie semi-classique [39] permettent aussi d'appréhender les systèmes [S-N] de manière plus visuelle. En effet, il s'agit d'attribuer aux particules une trajectoire classique tout en conservant certains de ses aspects quantiques tels que sa phase ou son spin. Pour se déplacer d'un point ① vers un point ②, il existe une infinité de chemins possibles que la particule est susceptible d'emprunter. Tous ces chemins contribuent pour un même poids dans l'amplitude de probabilité associée au déplacement de la particule de ① vers ②, mais avec une phase différente. La phase de la contribution à un chemin donné correspond à l'action classique  $S_{[x(t)]}$  en unité de  $\hbar$ . La densité d'états d'un système au point ① est calculée en sommant les contributions de tous les chemins fermés (c'est à dire ceux qui reviennent au point ① dans l'état initial) et dépend des interférences de phase constructives ou destructives.

## 2.5 Énergies et longueurs caractéristiques

Comme nous l'avons vu précédemment, la réflexion d'Andreev est le processus permettant le transfert de quasi-particules de (N) à (S) et inversement avec des processus ayant des énergies inférieures au gap du supraconducteur. Elle est à la base de l'effet de proximité. La fonction d'onde décrivant une paire d'Andreev peut être vue comme un mélange d'une excitation de type électron et de type trou. Ces deux entités restent cohérentes sur une certaine longueur, c'est à dire que la phase du trou réfléchi est intimement liée à la phase de l'électron incident, mais aussi à celle du supraconducteur sur lequel la réflexion a eu lieu. C'est notamment grâce à cette cohérence que la paire d'Andreev est capable de propager des corrélations supraconductrices dans le métal normal où il n'existe aucune interaction attractive entre les électrons. L'extension spatiale de la paire d'Andreev, c'est à dire la longueur sur laquelle elle reste cohérente, définit la longueur de l'effet de proximité.

Comment estimer cette longueur ? Prenons le cas simple où la réflexion se fait perpendiculairement à l'interface, disons selon la direction  $x$ . Si l'électron incident possède une énergie  $E_e = E_F + \epsilon$ , son vecteur d'onde s'écrit :  $k_e = k_F + \alpha$ . De même, le trou rétro-réfléchi a une énergie  $E_t = E_F - \epsilon$  soit un vecteur d'onde  $k_t = k_F - \alpha$ . La différence des deux vecteurs d'onde  $\delta k = k_e - k_t = 2\alpha$  est reliée à l'énergie  $\epsilon$  de la manière suivante :

$$E_e - E_t = 2\epsilon = \frac{\hbar^2}{2m} [(k_F + \alpha)^2 - (k_F - \alpha)^2] = \frac{\hbar^2}{2m} 4k_F \alpha \quad \text{soit} \quad \delta k = k_F \frac{\epsilon}{E_F} \quad (2.11)$$

A mesure que la paire d'Andreev se propage dans le métal normal, le désaccord entre le vecteur d'onde de l'électron et du trou devient de plus en plus important. Lorsque  $\delta k \cdot x \approx \pi$ , la cohérence de phase est perdue. On en déduit la longueur de l'effet de proximité dans le régime balistique et diffusif respectivement  $L_E^b$  et  $L_E^d$  :

$$L_{(E)}^b = \frac{\pi \hbar v_F}{2 \epsilon} \approx \frac{\hbar v_F}{\epsilon} \quad \text{et} \quad L_{(E)}^d = \sqrt{\frac{\pi \hbar D_N}{2 \epsilon}} \approx \sqrt{\frac{\hbar D_N}{\epsilon}} \quad (2.12)$$

Le calcul précédent s'appuie sur la différence de phase relative des fonctions d'onde de l'électron et du trou lors de leur propagation dans le métal normal. En toute rigueur, il faudrait aussi y ajouter le déphasage  $\delta\phi$  induit directement par la réflexion d'Andreev. Selon que l'on considère la réflexion d'une particule en un trou ( $e \rightarrow t$ ) ou inversement ( $t \rightarrow e$ ), il est donné par :

$$\begin{aligned}\delta\phi_{e \rightarrow t} &= \Phi - \text{Arcos}(\epsilon/\Delta) \\ \delta\phi_{t \rightarrow e} &= -\Phi - \text{Arcos}(\epsilon/\Delta)\end{aligned}\quad (2.13)$$

où  $\Phi$  est la phase macroscopique du supraconducteur [40]. Le deuxième terme du déphasage est lié à la pénétration de la fonction d'onde électronique dans le supraconducteur et dépend de l'énergie. Dans le cas où  $\epsilon \ll \Delta$ , ce terme se réduit à  $-\pi/2$ .

Ainsi, l'extension spatiale d'une paire d'Andreev dépend de l'énergie de la particule incidente. Les paires d'énergie proche du niveau de Fermi resteront cohérentes sur une plus grande distance que les paires d'énergie très différente par rapport à  $E_F$ . Dans le cas théorique où  $\epsilon = 0$  (et à  $T = 0$  K), la cohérence d'une paire d'Andreev est conservée sur une longueur infinie. Dans la pratique,  $L_{(\epsilon)}^{b(d)}$  ne peut pas excéder la longueur de cohérence de phase électronique  $l_\phi$ . En particulier, à température finie, l'écart entre les niveaux n'est défini au mieux qu'à  $\delta E \approx k_B T$  près. En substituant  $2\pi k_B T$  à  $\epsilon$  dans l'équation 2.12, on obtient la longueur caractéristique de l'effet de proximité (De Gennes-[30]), en fonction de la température, que l'on appelle aussi *la longueur thermique*  $L_T$  :

$$L_T = \sqrt{\frac{\hbar D_N}{2\pi k_B T}} \quad (2.14)$$

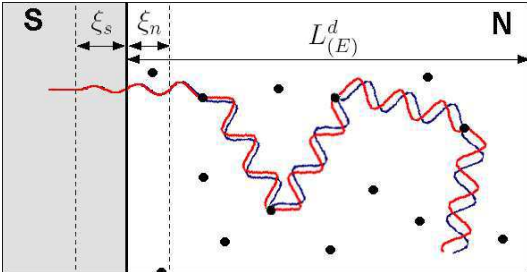


FIG. 2.6 – La différence de phase  $\delta k$  s'accumule lors de la propagation de la paire d'Andreev dans N, jusqu'à la perte de la cohérence.

Le côté supraconducteur d'un contact [S-N] est aussi affecté par l'effet de proximité. On parle dans ce cas d'*effet de proximité inverse*. En effet, les paires de Cooper ne se transforment pas "brutalement" en paires d'Andreev et subissent déjà auparavant les conséquences d'un tel désappariement dans le supraconducteur. L'affaiblissement du gap dû à la proximité du métal normal en est à l'origine. En milieu diffusif, cet effet a lieu sur une longueur de l'ordre de  $\xi_s^d = \sqrt{\hbar D_s/\Delta}$ . De manière symétrique, les paires de Cooper continuent de "ressentir" l'interaction attractive qui les liait même dans le métal normal sur une longueur  $\xi_n = \sqrt{\hbar D_n/\Delta}$ .

**Formulaire et définition des longueurs caractéristiques**

Symbole	Description	Relation	
		Cas balistique	Cas diffusif
$\ell_m$	Libre parcours moyen élastique	/	
$\ell_{ee}$	Libre parcours moyen entre deux collisions entre électrons	/	
$\ell_{ph}$	Libre parcours moyen entre deux collisions électron-phonon	/	
$\ell_{sf}$	Libre parcours moyen entre deux processus de spin-flip	/	
$\ell_\phi$	Longueur de cohérence de phase	$\ell_\phi = \min[\ell_{ee}, \ell_{ph}, \ell_{sf}]$	
$L_T^b, L_T^d$	Longueur de l'effet de proximité	$L_T^b = \frac{\hbar v_F}{k_B T}$	$L_T^d = \sqrt{\frac{\hbar D_N}{2\pi k_B T}}$
$L_{(\epsilon)}^b, L_{(\epsilon)}^d$	Longueur spectrale de l'effet de proximité	$L_{(\epsilon)}^b = \frac{\hbar v_F}{\epsilon}$	$L_{(\epsilon)}^d = \sqrt{\frac{\hbar D_N}{\epsilon}}$
$\xi_s^b, \xi_s^d$	Longueur de cohérence supraconductrice Longueur de l'effet de proximité inverse	$\xi_s^b = \frac{\hbar v_F}{\Delta}$	$\xi_s^d = \sqrt{\frac{\hbar D_s}{\Delta}}$
$\xi_n^b, \xi_n^d$	Distance sur laquelle les paires de Cooper gardent encore en mémoire l'interaction attractive dans (N)	$\xi_n^b = \frac{\hbar v_F}{\Delta}$	$\xi_n^d = \sqrt{\frac{\hbar D_n}{\Delta}}$

## 2.6 Systèmes balistiques

Un système métallique normal, supraconducteur par proximité, est considéré comme balistique si sa taille caractéristique  $L_{sys}$  est telle que  $\lambda_F \ll L_{sys} \ll \ell_m$ . De plus, comme les paires d'Andreev ne restent cohérentes que sur une longueur  $L_T$ , il faut aussi satisfaire la condition  $L_{sys} < L_T$  de manière à ce que toute l'épaisseur du métal normal devienne supraconductrice par proximité. Bien que très difficiles à vérifier expérimentalement, les prédictions théoriques obtenues à partir de systèmes balistiques sont très intéressantes pour la compréhension des phénomènes liés à l'effet de proximité. Dans la suite, nous nous intéresserons surtout à la densité d'états que présente ces systèmes.

### 2.6.1 Résonances géométriques

A partir des équations 2.6, De-Gennes et S<sup>t</sup>-James [41] calculèrent la densité d'états d'une bi-couche [S-N] dont l'interface est complètement transparente en fonction de l'épaisseur du métal normal  $d_N$ .

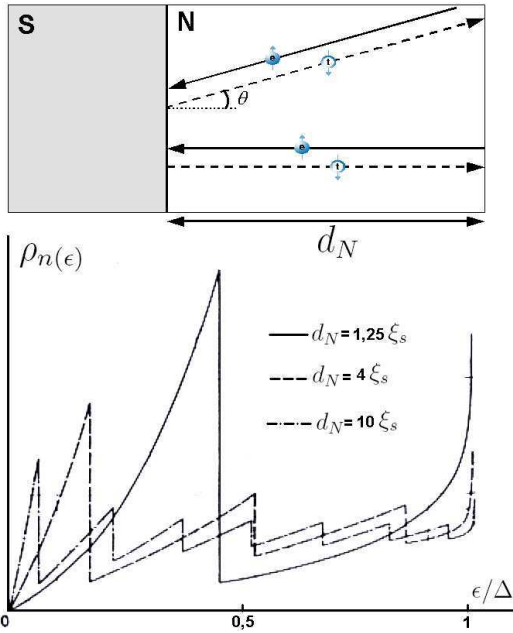


FIG. 2.7 – Densité d'états (unités arb.) calculée pour un système [S-N] dans la limite balistique en fonction de l'épaisseur  $d_N$  de N. D'après [41]

La densité d'états locale est indépendante de la position dans le métal normal. Elle présente de fortes discontinuités ou "pics" (Fig. 2.7) dont le nombre augmente avec  $d_N$ . La position énergétique de ces pics est donnée par la condition de quantification suivante :

$$(2d_N/\xi_s) \cos \gamma = (n\pi + \gamma) \cos \theta \quad \text{avec} \quad (2.15)$$

$$\cos \gamma = \epsilon/\Delta \quad \text{et} \quad \cos \theta = (k_z^2 + k_y^2).k_F^2$$

Le paramètre  $\theta$  est l'angle d'incidence des particules avec l'interface SN. En intégrant sur toutes les trajectoires de l'espace (c'est à dire sur  $\theta$ ), on obtient la forme particulière en dents de scie de la densité d'états. Dans la limite où  $d_N \ll 1$ , la densité d'états dans (N) serait très proche de celle du supraconducteur, mais ne serait strictement nulle seulement que pour  $\epsilon = 0$ . Ceci reflète le fait qu'il n'y a pas de "gap" dans le spectre des excitations d'un tel système : en effet toutes les trajectoires sont prises en compte dans ce modèle, même les plus longues ( $\theta \approx \pi/2$ ) qui contribuent à des énergies très faibles dans la densité d'états.

En faisant l'approximation  $\epsilon \ll \Delta$  ( $\text{Arcos} \frac{\epsilon}{\Delta} = \frac{\pi}{2}$ ) et en ne considérant que les trajectoires perpendiculaires à l'interface ( $\theta = 0$ ), la condition de quantification précédente devient :  $\frac{2d_N\epsilon}{\xi_s\Delta} = n\pi + \pi/2$  ou encore  $\epsilon_n = (2n + 1)\frac{\pi\Delta\xi_s}{4d_N}$ . Avec une approche semi-classique du problème, il est possible de retrouver cette relation. En effet, considérons la trajectoire d'une paire d'Andreev de la figure 2.8 décomposée en quatre chemins

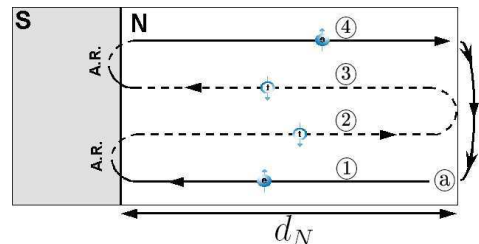


FIG. 2.8 – Chemins semi-classiques

distincts. Un électron, initialement situé au point ①, d'énergie  $\epsilon$ , se déplace dans la direction de l'interface SN. Au cours de ce trajet ①, il accumule une différence de phase<sup>4</sup>  $\delta\phi_e = \epsilon d_N / v_F$ . Puis la réflexion d'Andreev apporte un déphasage supplémentaire donné par l'équation 2.13, lequel se réduit à  $\delta\phi_{e \rightarrow t} = \phi - \pi/2$  pour  $\epsilon \ll \Delta$ . La particule suit alors le chemin inverse ② sous la forme d'un trou, accumulant encore une fois un déphasage de  $\delta\phi_t = \epsilon d_N / v_F$ . Après une réflexion normale à la surface libre de (N), il faut encore prendre en compte les chemins ③ et ④ pour que la particule revienne dans l'état initial, à nouveau sous la forme d'un électron. Au total, la différence de phase que la particule a acquise est de :  $\delta\phi = 4 \times \epsilon d_N / v_F - \Phi - \pi/2 + \Phi - \pi/2 = 4\epsilon d_N / v_F - \pi$ . La condition  $\delta\phi = 2n\pi$  (interférences constructives) permet d'obtenir les niveaux d'énergie propres  $\epsilon_n$ , que l'on appelle aussi *niveaux d'Andreev* :

$$\epsilon_n = \frac{(2n+1)\pi\hbar v_F}{4d_N} \quad (2.16)$$

La condition de quantification obtenue est la même que celle prévue par le modèle de De Gennes S<sup>t</sup>James. Clairement, les pics dans la densité d'états du système étudié précédemment sont la conséquence d'interférences électroniques dans (N) pour des trajectoires perpendiculaires à l'interface. A notre connaissance, les pics de De-Gennes S<sup>t</sup>James pour  $\epsilon < \Delta$  n'ont jamais été observés expérimentalement, mais des effets de résonance géométrique ont été vus sous la forme d'oscillations dans la densité d'états [42] sur des jonctions Pb/Ag par exemple pour pour des énergies supérieures au gap. Dans ce dernier cas, la période des oscillations, baptisées *oscillations de Rowell*, est en bon accord avec les résultats théoriques précédents. Bien que des soins particuliers aient été apportés aux matériaux de manière à les rendre les plus propre possible, la faible amplitude des oscillations laisse supposer qu'ils ne sont pas parfaitement balistiques. Cette dernière hypothèse, ainsi que l'épaisseur trop faible des films, permettraient d'expliquer pourquoi les pics de la densité d'états prévus par De Gennes S<sup>t</sup>James n'ont pas pu être observés dans l'expérience de Rowell.

D'autres phénomènes d'oscillation de la densité d'états, liés à l'épaisseur des films supraconducteurs, ont été observés par Tomash *et. al.* [43]. Dans ce cas, les énergies propres du système sont données par la condition suivante :  $\sqrt{\epsilon^2 - \Delta^2} \times d_S = n\pi\hbar v_F$  [44]. Bien sûr, ces oscillations ne sont définies que pour  $\epsilon > \Delta$  et leur espacement dépend de l'énergie :  $\frac{\partial \epsilon}{\partial n} = \sqrt{\frac{\epsilon^2 - \Delta^2}{\epsilon}} \frac{\pi\hbar v_F}{d_S}$ . Ces états liés au dessus du gap portent aussi le nom *d'états virtuels de Mc Millan*.

## 2.6.2 Effet de battement

Gallagher [45] a étudié un système [S-N] où à la fois  $d_N$  et  $d_S$  sont assez petits pour que des oscillations aient lieu dans (N) et (S). La combinaison des deux résonances provoque des effets de battement dans les oscillations. La densité d'états (Fig. 2.9) est donnée par :

$$\rho = \rho_0 \Re \left[ \frac{\epsilon_a \sin \omega_a \cos \omega_b + \epsilon_b \sin \omega_b \cos \omega_a + \delta_a (\epsilon_b \delta_a - \epsilon_a \delta_b) \sin \omega_b (\cos \omega_a - 1)}{\sqrt{1 - (\cos \omega_a \cos \omega_b - (\epsilon_a \epsilon_b - \delta_a \delta_b) \sin \omega_a \sin \omega_b)^2}} \right] \quad (2.17)$$

*avec*

$$\delta_i = \frac{\Delta_i}{\sqrt{E^2 - \Delta_i^2}}, \quad \epsilon_i = \frac{E}{\sqrt{E^2 - \Delta_i^2}}, \quad \omega_i = \frac{2d_i \sqrt{E^2 - \Delta_i^2}}{\hbar v_F}$$

<sup>4</sup>Cette différence de phase est proportionnelle au temps que l'électron passe dans le métal normal et à son énergie



Pour tenir compte phénoménologiquement des effets d'amortissement (durée de vie finie des excitations, dispersions sur des impuretés), l'énergie  $E$  possède une partie imaginaire finie :  $E = E_{\Re} + i(\hbar v_F/2\ell_m)$  où  $\ell_m$  est le libre parcours moyen.

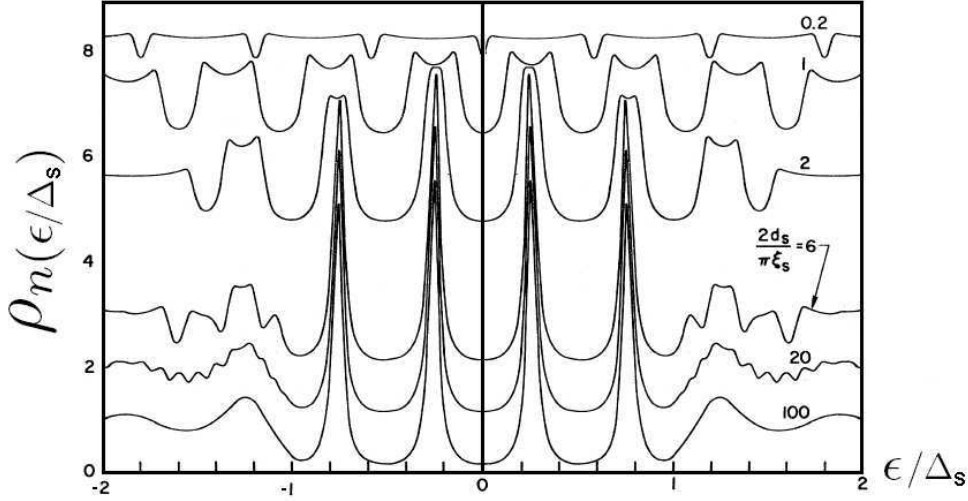


FIG. 2.9 – Densité d'états d'un système [S-N] mesurée à la surface de (N) avec  $d_N = 5\pi\xi_s/2$ . Les différentes courbes sont données pour différentes épaisseurs de (S) et sont décalées pour la lisibilité. Les pics dans la densité d'états pour  $E < \Delta_s$  correspondent aux états liés de De Gennes S<sup>t</sup>James. Lorsque l'épaisseur du supraconducteur est très faible ( $2d_s/\pi\xi_s = 0, 2$ ), on retrouve la densité d'états plate du métal normal. D'après [45].

### 2.6.3 Présence d'une interface

Dans la pratique, à moins de prendre d'extrêmes précautions lors de la fabrication des échantillons, les contacts [S-N] avec une interface parfaite sont difficiles à réaliser. Que devient la densité d'états lorsqu'une barrière de potentiel sépare le supraconducteur du métal normal? En utilisant la théorie de l'Hamiltonien tunnel [47], Mc Millan [46] a modélisé un tel système en faisant l'hypothèse que le moment des particules incidentes et transmises n'est pas conservé lors de leur passage tunnel à travers la barrière. En d'autres termes, les éléments de la matrice tunnel sont tous égaux, ce qui implique aussi un temps de séjour  $\tau_N$  unique des excitations dans (N) quelque soit leur état quantique (indexé par  $\vec{k}$ ). La présence de la barrière va aussi très fortement réduire la probabilité de transmission des excitations de (N) à (S), mais en contre partie permet de mieux les confiner. Les épaisseurs  $d_N$  et  $d_S$  sont supposées suffisamment minces pour que la supraconductivité soit considérée comme

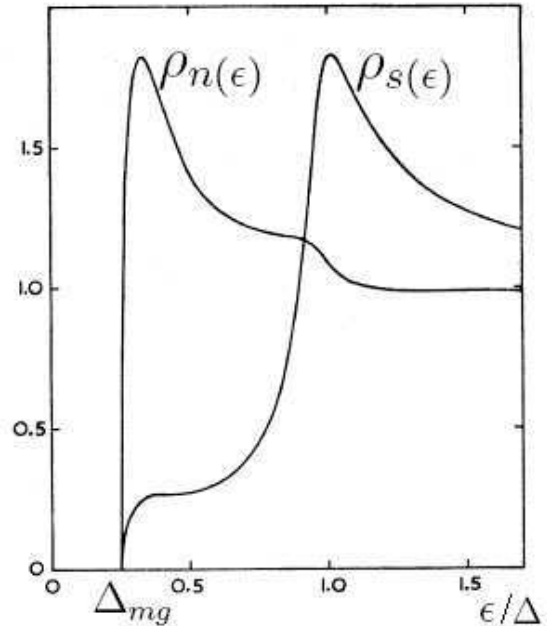


FIG. 2.10 – Densité d'états d'un système [S-N] du côté (S) et du côté (N) selon le modèle de Mc Millan avec  $\hbar/\tau_N = 0, 5$ ,  $\hbar/\tau_S = 0, 2$  et  $\Delta = 1$ . D'après [46]

homogène. Un exemple de la densité d'états calculée selon ce modèle est reporté sur la figure 2.10. Contrairement au système [S-N] avec une interface parfaite, un *minigap*  $E_{mg} < \Delta$  est présent à la fois dans (N) et (S). Analytiquement,  $E_{mg}$  est inversement proportionnel au temps de séjour des quasi-particules dans la métal normal :  $E_{mg} \simeq \hbar/\tau_N$ . Dans la mesure où  $E_{mg}$  diverge lorsque  $\tau_N$  devient très petit (c'est à dire  $d_N \rightarrow 0$ ), le gap du système est donné par le minimum entre  $\Delta$  et  $\hbar/\tau_N$  :

$$E_{mg} = \min \left[ \Delta, \frac{\hbar}{\tau_N} \right] \quad (2.18)$$

Comment peut-on expliquer que le fait de rajouter une barrière à l'interface provoque une telle différence de comportement de la densité d'états prédit par le modèle de De-Gennes S<sup>t</sup>James (système [S-N]) et le modèle de McMillan (système SIN) ? Par hypothèse, la barrière de potentiel diffuse les quasi-particules incidentes de manière isotrope dans (N) quelque soit leur angle d'incidence. Ainsi le temps de séjour  $\tau_N$  (ainsi que la longueur parcourue) des excitations est le même pour tous les états quantiques (indexés par  $\vec{k}$ ) dans (N) . Cette hypothèse permet de supprimer les trajectoires les plus longues (contrairement au modèle de De Gennes S<sup>t</sup>James) qui, ne contribuant plus dans la densité d'états aux faibles énergies, provoque l'apparition d'un mini-gap.

## 2.7 Billards d'Andreev

### 2.7.1 Généralités

Dans les bi-couches [S-N] étudiées précédemment, les dimensions latérales du système étaient considérées comme infinies et par conséquent la réflexion des quasi-particules sur les bords latéraux du métal normal n'était pas prise en compte. Que devient la densité d'états pour un système où les quasi-particules sont confinées dans toutes les dimensions de l'espace ?

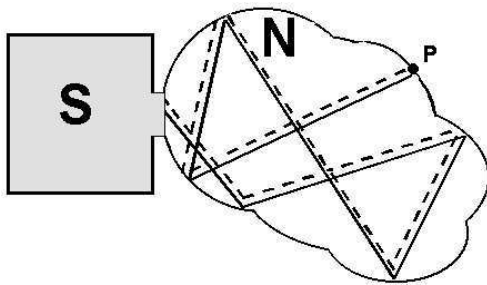


FIG. 2.11 – Exemple d'un billard d'Andreev

Imaginons un îlot de métal normal (2D) dont une petite partie de sa surface est en bon contact avec un supraconducteur. Nous supposons que le métal normal est suffisamment petit et propre de manière à ce que les paires d'Andreev injectées depuis (S) aient une trajectoire complètement balistique et conservent leur cohérence de phase durant leur séjour dans l'îlot. Nous supposons aussi que le métal supraconducteur joue le rôle de réservoir de paires de Cooper et n'est pas influencé par la présence du métal normal. Considérons un chemin tel que, après plus ou moins de rebonds à la surface libre du billard, une paire d'Andreev revienne à son point de départ  $P$  et interfère. En fonction de la distance parcourue et de la phase accumulée, l'interférence sera soit constructive, soit destructive. Comme nous venons de le voir au chapitre précédent, ces effets de résonance sont à l'origine de pics (ou de déplétions) dans la densité d'états à ce point. La géométrie de l'îlot joue un rôle déterminant en favorisant certaines trajectoires particulières au détriment d'autres et influe ainsi considérablement sur la densité d'états [48]. Bien sûr, la présence du supraconducteur est nécessaire, puisque dans les

billards conventionnels<sup>5</sup>, cette dernière ne dépend essentiellement que de l'aire du billard  $A$  et vaut  $mA/2\pi\hbar^2$ . De tels systèmes, dans lesquels les quasi-particules subissent à la fois des réflexions d'Andreev et des réflexions spéculaires portent le nom de *billards d'Andreev* [49].

La dynamique des trajectoires classiques dans les billards (d'Andreev ou non) peut être soit *intégrable*, soit *chaotique* [50]. Qualitativement, la dynamique d'une cavité peut être déterminée à partir de la topologie des sections de Poincaré<sup>6</sup> et de manière plus quantitative grâce au coefficient de Lyapunov  $\kappa$ , qui représente la rapidité avec laquelle des trajectoires initialement voisines se séparent au bout d'un nombre infini de rebonds. Le coefficient de Lyapunov permet de déterminer le taux d'instabilité du système, ou autrement dit sa "chaoticité". Dans la suite, nous ferons l'hypothèse que  $\tau_r \ll \tau_N \ll \tau_\phi$  où  $\tau_r$  est le temps moyen s'écoulant entre deux rebonds consécutifs,  $\tau_N$  est le temps de séjour de la particule dans le billard, et  $\tau_\phi$  est le temps de cohérence de phase. Spécifique au chaos quantique, le temps d'Ehrenfest  $\tau_E$  correspond à la limite à partir de laquelle le chaos de nature quantique ne peut plus être traité de manière classique [51]. En effet, une particule est généralement représentée par une superposition de fonctions d'ondes appelée aussi *paquet d'onde*; la taille de ce paquet d'onde ne peut pas être plus petite que la longueur de Fermi, ni plus grande que la taille caractéristique du système  $L_{sys}$ . Dans les systèmes chaotiques, la taille  $d(t)$  du paquet d'onde augmente exponentiellement en fonction du temps : elle est donnée par  $d(t) = \lambda_F \exp(\kappa.t)$ . Le temps d'Ehrenfest correspond au temps nécessaire pour que le paquet d'onde évolue de  $d(t=0) = \lambda_F$  à  $d(t=\tau_E) = L_{sys}$ . Ainsi, il est relié au coefficient de Lyapunov et à la taille caractéristique du billard par  $\tau_E \cong \frac{1}{\kappa} \ln \left( \frac{L_{sys}}{\lambda_F} \right)$ .

Tandis qu'une dynamique chaotique requiert  $\kappa^{-1} \ll \tau_N$ , le temps d'Ehrenfest quand à lui peut être plus grand ou plus petit que  $\tau_N$ . Cependant, l'approximation semi-classique associée à la notion de trajectoires n'est valable que dans la limite où  $\tau_E > \tau_N$  [52]. De manière à rendre la physique des billards d'Andreev plus accessible et à utiliser la méthode semi-classique, nous supposons au départ que les systèmes étudiés satisfont à cette limite. Nous verrons ensuite en quoi les résultats obtenus avec cette approximation diffèrent des autres méthodes (méthode des matrices aléatoires) plus appropriées pour des systèmes réalistes, mais moins intuitives.

Nous pouvons associer au temps  $\tau_N$  une échelle d'énergie très importante pour les systèmes mésoscopiques, appelée *l'énergie de Thouless*. Elle est définie comme :  $E_{Th} = \hbar/\tau_N$ . Par analogie, nous noterons par la suite  $L_{Th}$  la longueur moyenne que parcourt une particule dans un billard avant d'en sortir.

Considérons une trajectoire fermée, de longueur  $L$  et dont le point de départ est  $P$  comme celle dessinée schématiquement sur la figure 2.11. En répétant le même calcul semi-classique que dans la section précédente, la différence de phase des particules de type électron et trou acquise au cours du chemin considéré s'écrit (pour  $\epsilon \ll \Delta$ ) :  $\delta\phi = -\pi + (2\epsilon L/\hbar v_F)$  et l'interférence est constructive en  $P$  à condition que  $\delta\phi = 2n\pi$ , soit encore :  $\epsilon - (n + 1/2)\pi\hbar v_F/L = 0$ . Ainsi, seuls les chemins satisfaisants à cette condition contribuent à la

---

<sup>5</sup>Dans ce cas, l'îlot de métal normal n'est pas connecté à un supraconducteur, ainsi les particules ne subissent que des réflexions spéculaires sans aucune rétro-réflexion d'Andreev.

<sup>6</sup>Il est possible de suivre l'évolution d'une particule rebondissant dans un billard en re-construisant sa trajectoire dans l'espace des phases. Mais si le système possède beaucoup de degrés de liberté, la dimension de l'espace des phases peut devenir très grande et difficile à interpréter. Pour simplifier la situation, les sections de Poincaré correspondent à des coupes dans l'espace des phases.

densité d'états qui s'écrit, dans l'approximation de Bohr-Sommerfeld [48] :

$$\rho_\epsilon = \rho_N \int_0^\infty P_{(L)} \sum_{n=0}^\infty \delta \left[ \epsilon - (n + \frac{1}{2}) \frac{\pi \hbar v_F}{L} \right] dL \quad (2.19)$$

où  $P_{(L)}$  est la probabilité (classique) qu'un électron retourne à son point de départ en ayant parcouru une distance  $L$ . il est aussi possible d'obtenir cette relation à partir des équations d'Eilenberger pour les fonctions de Green [53].

### 2.7.2 Billards chaotiques

Dans les billards chaotiques, la trajectoire d'une particule est imprévisible dans le sens où de très faibles modifications de ses conditions initiales peuvent provoquer un mouvement radicalement différent pour des temps d'observation plus ou moins longs, selon le coefficient de Lyapunov. Dans la limite ergodique, tous les points de l'espace des phases sont explorés lorsque le temps d'observation du système tend vers l'infini. Pour les billards classiques chaotiques,  $P_{(L)}$  est exponentiellement décroissant avec la distance  $L$  [54] :

$$P_{(L)} = \frac{1}{L_{Th}} \exp\left(-\frac{L}{L_{Th}}\right) \quad (2.20)$$

En substituant l'équation 2.20 dans l'équation 2.19, on obtient [55] :

$$\rho_{n(\epsilon)} \propto x^2 \frac{\cosh(x)}{\sinh^2(x)} \text{ avec } x = \frac{\pi \hbar v_F}{2L_{Th}\epsilon} \quad (2.21)$$

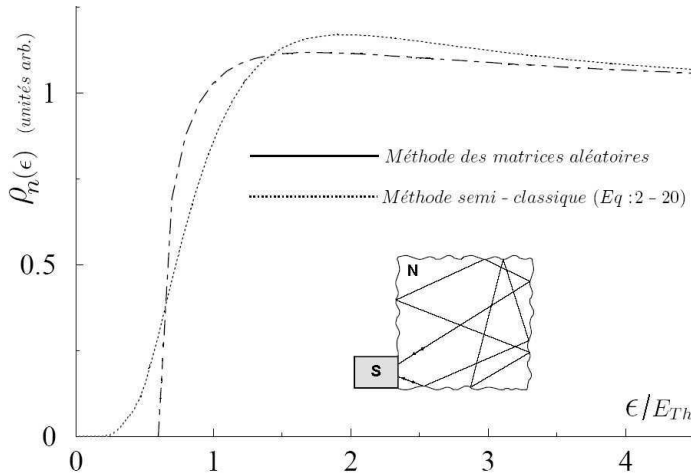


FIG. 2.12 — densité d'états pour un billard chaotique. D'après [55]

$0,6 \times E_{Th}$  dans la densité d'états des billards chaotiques dans la limite où le couplage entre (N) et (S) est parfait [48]. Les résultats obtenus avec les deux méthodes peuvent être comparés sur la figure 2.12. Pour le système représenté dans l'encart,  $\tau_N = 2L_{Th}/v_F$  soit  $E_{Th} = \hbar v_F/2L_{Th}$  (le facteur 2 provient du fait que la longueur  $L_{Th}$  est parcourue deux fois : une fois par l'électron et une fois par le trou rétro-réfléchi).

Bien que la densité d'états décroisse de façon exponentielle pour les faibles énergies, elle ne s'annule réellement que pour  $\epsilon \equiv 0$ . Ceci est une conséquence directe du comportement asymptotique de  $P_{(L)}$ , calculée de manière classique. En effet la densité d'états pour  $\epsilon \approx 0$  dépend du nombre de chemins fermés de longueur  $L \propto 1/\epsilon$ , dont la probabilité d'existence décroît exponentiellement. Cependant, la méthode des matrices aléatoires prédit l'ouverture d'un mini-gap de l'ordre de

Comment expliquer la différence de comportement de la densité d'états aux faibles énergies obtenue d'une part avec la méthode des matrices aléatoires et d'autre part avec la méthode semi-classique ? D'abord, nous avons vu que l'approximation de Bohr-Sommerfeld n'est valable que pour  $\tau_E/\tau_N \rightarrow \infty$ , or la technique des matrices aléatoires n'est utilisable que dans le cas contraire. Ainsi, le phénomène de diffraction quantique [56], qui n'est pas pris en compte dans la théorie semi-classique, accentue l'effet d'élargissement des paquets d'onde et rend toute description semi-classique fautive pour des temps supérieurs à  $\tau_E$ . En effet, vue l'incertitude sur le vecteur de propagation  $\vec{k}$  des particules, inhérente au principe d'incertitude d'Heisenberg, on peut imaginer que les trajectoires semi-classiques ressemblent d'avantage à un "tuyau" de diamètre  $\lambda_F$  correspondant à l'extension transversale des paquets d'ondes. A chaque rebond sur les parois du billard, l'incertitude sur le vecteur d'onde réfléchi augmente (Fig. 2.13) et contribue à élargir le paquet d'onde initial. Les trajectoires les plus longues, qui correspondent dans la densité d'états aux énergies les plus faibles, seront bien sûr les plus affectées par la diffraction quantique. Leur suppression ouvre un *vrai* gap de l'ordre de  $\hbar/\tau_E$  dans la densité d'états<sup>7</sup>. Pour les systèmes chaotiques, bien que la forme générale de la densité d'états locale puisse varier spatialement, la valeur du gap au contraire ne dépend pas de l'endroit de la mesure dans le billard [53].

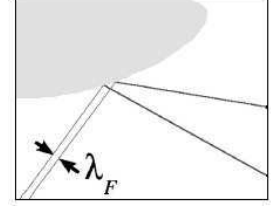


FIG. 2.13 – Diffraction quantique. D'après [56]

### 2.7.3 Billards intégrables

Les billards intégrables ont une forme géométrique simple, tel un cercle, un carré ou bien une ellipse. Si l'énergie de la particule évoluant dans un tel billard est conservée, cette dernière se déplace selon des orbites fermées très stables. Son mouvement est totalement prévisible. La particule n'explore que quelques points de l'espace des phases, même pour des temps d'observation très longs. Pour les billards intégrables, la probabilité  $P_{(L)}$  suit une loi de puissance :

$$P_{(L)} \propto L^{-3} \quad (2.22)$$

En substituant l'équation 2.22 dans l'équation 2.19 et en l'intégrant, on obtient un comportement linéaire de la densité d'états aux faibles énergies :  $\rho_{n(\epsilon)} \propto \epsilon$ . A la différence des billards chaotiques, les systèmes intégrables ne présentent donc pas de gap. Sans se limiter aux faibles valeurs de l'énergie, Kormanyos [57] compara les résultats de la théorie semi-classique aux calculs quantiques exacts [58] pour un billard d'Andreev rectangulaire intégrable, couplé au supraconducteur sur une largeur  $W$  (Fig. 2.14). Les deux méthodes présentent des résultats en très bon accord l'un avec l'autre. La détermination précise de  $P_{(L)}$  pour ce système<sup>8</sup> fait aussi apparaître une dépendance logarithmique de la densité d'états avec l'énergie pour  $\epsilon \ll 1$  qui vient se superposer à la contribution linéaire établie précédemment. Les pré-facteurs de ces deux contributions dépendent de la géométrie du billard. Lorsque  $W$  devient suffisamment grand, des pics dans la densité d'états de période multiple de  $2d_N$  apparaissent [59], qui ne sont pas sans rappeler les états d'Andreev obtenus à partir du modèle de De Gennes StJames.

<sup>7</sup>Lorsque  $\tau_E \ll \tau_N$ , le gap se réduit à  $\hbar/\tau_N$ .

<sup>8</sup> $P_{(L)}$  est obtenue en simulant un nombre important de trajectoires et en déterminant la distribution des chemins de longueur  $L$

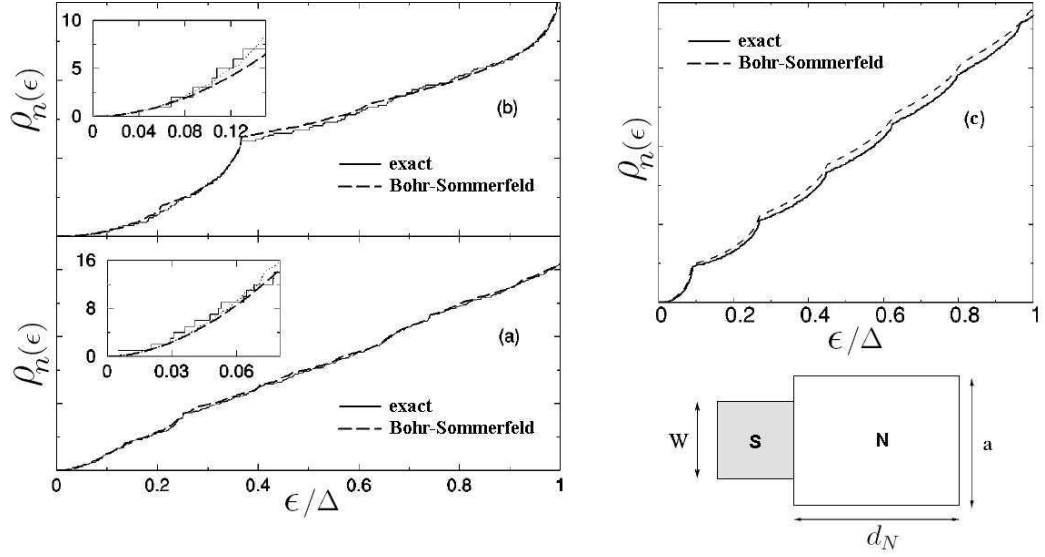


FIG. 2.14 – Densité d'états pour un billard rectangulaire intégrable de dimension  $a \times d_N$ , couplé à un supraconducteur sur une largeur  $W$ . Les résultats à partir du calcul exact (linéarisation des équations de Bogoliubov - De Gennes) et à partir de la théorie de Bohr-Sommerfeld sont juxtaposés. a)  $W = 0,5a$ , b)  $W = 0,8a$ , c)  $W = a$ . D'après [57] et [59].

#### 2.7.4 Billards mixtes

Les billards mixtes présentent une dynamique soit chaotique soit intégrable en fonction des conditions initiales. Considérons par exemple le billard représenté sur la figure 2.15 ci-contre [60]. Le système de coordonnées associé est l'abscisse curviligne  $s$  qui détermine l'endroit du rebond de la particule sur les contours du billard et l'angle  $\alpha$  qui représente l'angle d'incidence par rapport à la normale à la surface. L'espace des phases se décompose en deux parties : une partie pour laquelle les trajectoires sont chaotiques (zones 1) et une partie pour laquelle elles forment des orbites régulières (zones 2 et 3). En regardant ces deux parties comme deux systèmes indépendants, il est possible de séparer les contributions à la densité d'états des trajectoires intégrables et chaotiques, soit  $\rho = \rho_{int} + \rho_{chaos}$  où  $\rho_{int}$  et  $\rho_{chaos}$  sont données par l'équation 2.19. La densité d'états ainsi calculée dépend de l'endroit sur le périmètre du billard où est couplé le supraconducteur. Par rapport à un système équivalent complètement chaotique, le mini-gap du billard mixte sera d'autant plus réduit que la position du supraconducteur favorise les trajectoires intégrables.

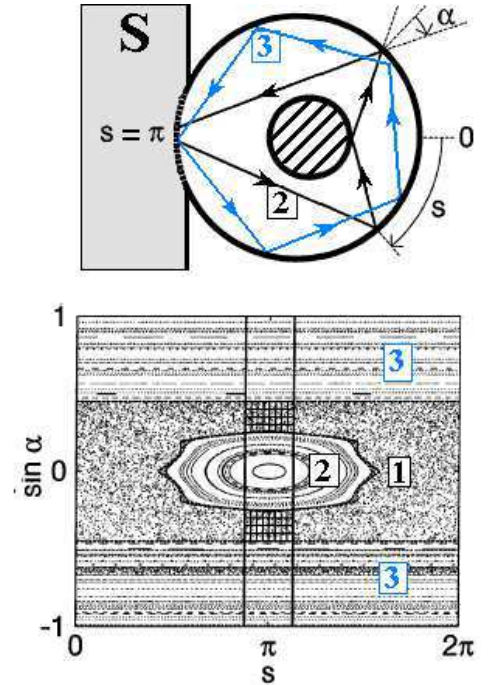
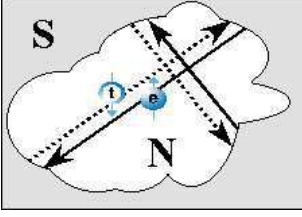


FIG. 2.15 – Exemple d'un billard mixte et espace des phases. D'après [60]



Une autre famille de billard d'Andreev [61] peut se révéler très intéressante surtout du point de vue expérimental. Il s'agit d'îlots de métal normal complètement entourés de métal supraconducteur. Par construction, ce type de billard est intégrable, quelque soit sa forme, aussi chaotique soit elle ! il suffit de regarder la figure ci contre pour s'en convaincre. En effet la rétro-réflexion d'Andreev fait en sorte que trous et électrons réfléchis reviennent toujours au point de départ, et ce quelque soit les conditions initiales. La présence d'un champ magnétique va cependant fortement changer les propriétés du billard. L'accélération dû à la force de Lorentz ( $\vec{\gamma} = \frac{q}{m} \vec{v} \wedge \vec{B}$ ) est proportionnelle à la charge et à la vitesse des particules, mais comme la masse des électrons et des trous sont de signes contraires, leurs trajectoires vont avoir tendance se courber dans des sens opposés et le billard devient chaotique [62]. De plus, comme le souligne Altland [63], les super-courants circulant autour du billard de manière à écranter le champ magnétique sont responsables de la variation spatiale périodique de la phase  $\Phi$  du supraconducteur le long des contours du billard. Or, en toute rigueur, la réflexion d'Andreev est sensible à la phase  $\Phi$  (voir Eq. 2.13) et la condition d'interférence entre les chemins, qui auparavant ne dépendait que de la longueur, doit maintenant inclure un nouveau terme de déphasage. Ainsi, alors qu'il est très difficile expérimentalement de réaliser des hétérostructures [S-N] dont la géométrie est parfaitement contrôlée, ce type de billard d'Andreev permettrait d'étudier le passage "continu" d'une dynamique parfaitement intégrable à une dynamique chaotique simplement en variant graduellement un paramètre extérieur : le champ magnétique. Il y a cependant un inconvénient : l'interface entre (N) et (S) n'est jamais parfaite et ainsi la probabilité de réflexion spéculaire n'est pas nulle. En fonction de la propreté de l'interface, ce type de billard, même à champ nul, pourrait dans ce cas correspondre d'avantage à un billard mixte.

## 2.8 Systèmes diffusifs

Certains systèmes contiennent une distribution aléatoire d'impuretés sur lesquelles les électrons se dispersent. De tels systèmes correspondent à la *limite diffusive*, caractérisée par l'inégalité suivante :  $\ell_m \ll L_{sys} \ll \ell_\Phi$ . Généralement, les impuretés ont une taille caractéristique comparable à la longueur d'onde électronique  $\lambda_F$ . Ainsi, tandis que les particules se propagent selon des trajectoires classiques entre les impuretés, la diffusion doit être traitée de manière quantique. Comme nous l'avons entrevu dans la section 2.4, les propriétés électroniques des systèmes [S-N] peuvent être décrites dans le cadre de la théorie quasi-classique par deux fonctions de Green  $F_{(r,E)}$  et  $G_{(r,E)}$  vérifiant l'équation d'Eilenberger [37]. Dans les systèmes désordonnés, le milieu est considéré comme isotrope et par conséquent la dépendance angulaire des fonctions de Green est faible. En première approximation, il est donc possible de les développer sur la base des harmoniques sphériques. On obtient alors une nouvelle équation différentielle de second ordre non-linéaire connue sous le nom de *l'équation d'Usadel* [64], qui s'écrit de la manière suivante :

$$\frac{\hbar D_{S,N}}{2} (G_{(r,E)} \nabla^2 F_{(r,E)} - F_{(r,E)} \nabla^2 G_{(r,E)}) = (-iE + \Gamma_{in}) F_{(r,E)} - \Delta_{(r)} G_{(r,E)} + 2\Gamma_{sf} G_{(r,E)} F_{(r,E)} \quad (2.23)$$

où  $D_{S,N}$  est le coefficient de diffusion du supraconducteur ou du métal normal,  $\Gamma_{in} \propto 1/\ell_{in}$  et  $\Gamma_{sf} \propto 1/\ell_{sf}$  sont respectivement le taux de collisions inélastiques et le taux de processus "spin-flip". Étant donné que les deux fonctions de Green obéissent à une condition de

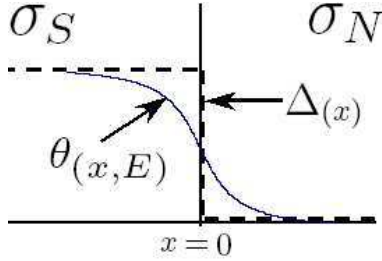
normalisation (Eq. 2.9), il est possible de les paramétrer en fonction d'un angle complexe  $\theta_{(r,E)}$ , appelé aussi *angle d'appariement*. Nous avons donc :

$$\begin{aligned} F_{(r,E)} &= \sin \theta_{(r,E)} \\ G_{(r,E)} &= \cos \theta_{(r,E)} \end{aligned} \quad (2.24)$$

En injectant ces deux dernières relations dans l'équation d'Usadel (Eq. 2.23) et en se limitant à une seule dimension, il vient :

$$\frac{\hbar D_{S,N}}{2} \left( \frac{\partial^2 \theta_{(x,E)}}{\partial x^2} \right) + [iE - \Gamma_{in} - 2\Gamma_{sf} \cos \theta_{(x,E)}] \sin \theta_{(x,E)} + \Delta_{(x)} \cos \theta_{(x,E)} = 0 \quad (2.25)$$

La résolution de l'équation d'Usadel est bien sûr dépendante d'autres équations caractérisant les conditions de raccord de  $F_{(x,E)}$  et  $G_{(x,E)}$  (et de  $\theta_{(x,E)}$ ) à l'interface SN et aux limites. Les conditions à l'interface ont été calculées par Zaitsev [65] pour un coefficient de transmission  $T \in [0, 1]$  arbitraire. Il est nécessaire toutefois de noter que les conditions aux limites ne peuvent pas être obtenues seulement à partir des fonctions de Green quasi-classiques : la variation spatiale du potentiel d'appariement  $\lambda_{(x)}$  et du gap  $\Delta_{(x)}$  sur des distances de l'ordre de  $\lambda_F$  rend obligatoire la formulation du problème à l'échelle microscopique. L'analyse du comportement des fonctions de Green aux limites est très technique et nous ne présenterons ici que les résultats obtenus dans le cas d'une interface parfaite ( $T \cong 1$ ), plane et unidimensionnelle [66].



$$F_{(0-,E)} = F_{(0+,E)} \quad (\text{pour } T \cong 1)$$

soit encore, en utilisant l'angle  $\theta_{(x,E)}$

$$\begin{cases} \sigma_S \cdot \frac{\partial \theta_{(x,E)}}{\partial x} \Big|_{x=0-} = \sigma_N \cdot \frac{\partial \theta_{(x,E)}}{\partial x} \Big|_{x=0+} \\ \sin \theta_{(0-,E)} = \sin \theta_{(0+,E)} \end{cases}$$

où  $\sigma_N$  et  $\sigma_S$  sont respectivement les conductivités du métal normal et du métal supraconducteur à  $T > T_c$ .

Dans le cas où les dimensions de la jonction [S-N] sont infinies, les conditions aux limites pour  $\theta_{(x=\pm\infty,E)}$  se résument aux valeurs de  $\theta_{S(E)}$  et  $\theta_{N(E)}$  du métal supraconducteur et du métal normal pris à part, soit :

$$\theta_{S(E)} = \text{Arctg} \left[ \frac{\Delta}{-iE + \Gamma_{in}} \right] \quad \text{et} \quad \theta_{N(E)} = 0 \quad (2.26)$$

Dans le cas où la taille du métal normal  $d_N$  est du même ordre de grandeur ou inférieur à la longueur de l'effet de proximité  $L_T^d$  (géométrie confinée), la condition de limite à la surface libre de (N) s'écrit :

$$\frac{\partial \theta_{(x,E)}}{\partial x} \Big|_{x=d_N} = 0 \quad (2.27)$$

Il est important de remarquer que le rapport  $\gamma = \sigma_N \xi_s^d / \sigma_S \xi_n^d$ , qui apparaît naturellement lors de la résolution de l'équation d'Usadel, détermine l'angle  $\theta_{(x=0,E)}$  à l'interface. Par exemple, si  $\gamma \ll 1$ ,  $\theta_{(x,E)}$  va surtout varier dans la partie normale du contact [S-N],



traduisant un effet de proximité très fort dans (N) tandis que les propriétés supraconductrices dans (S) ne seront que très faiblement réduites. La méthode de résolution numérique de l'équation d'Usadel que nous utiliserons par la suite est décrite dans la référence [67].

Considérons encore une fois un système constitué d'une bi-couche [S-N] dont le métal normal est diffusif. Son degré de désordre est caractérisé par le rapport  $d_N/\ell_m$ . Nous supposons dans un premier temps que les processus inélastiques sont négligeables ( $l_{in} \rightarrow \infty$ ), que l'épaisseur  $d_N$  est telle que  $d_N \ll \xi_n^d$  et que l'interface est complètement transparente. On suppose le métal supraconducteur comme semi-infini pour le considérer comme un réservoir parfait de paires de Cooper. Dans le cas limite où le désordre est quasi-inexistant  $d_N/\ell_m \cong 0$ , la densité d'états ne présente pas de gap conformément au modèle de De Gennes *S<sup>t</sup>James*<sup>9</sup>. En augmentant le degré de désordre, un mini-gap s'ouvre dans la densité d'états. L'explication qualitative de l'apparition de ce mini-gap est à rapprocher avec celle des billards chaotiques [68] : les trajectoires les plus longues, c'est à dire celles contribuant aux énergies les plus faibles dans la densité d'états, sont rapidement éliminées à cause du processus de diffusion. Dans ce régime, le temps moyen pendant lequel les particules restent dans le métal normal est  $\tau_N \approx 2d_N^2/D_N$ , c'est à dire deux fois le temps nécessaire pour diffuser sur une longueur  $d_N$ . L'amplitude du minigap est donc de l'ordre de  $E_{mg} \approx 0,5E_{Th}$  où  $E_{Th} = \hbar D_N/d_N^2$  est définie comme étant l'énergie de Thouless dans le régime diffusif (Un calcul plus rigoureux, à partir de l'équation d'Usadel donne :  $E_{mg} = 0,780\hbar D_N/d_N^2$  [69]). Comme le montre la figure 2.16, le minigap est constant quelque soit l'endroit dans le métal normal, tandis que la forme globale de la densité d'états peut varier.

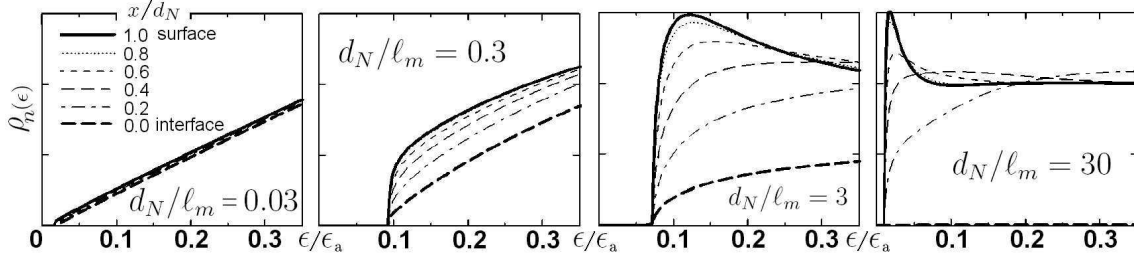


FIG. 2.16 – Les quatre graphiques montrent la densité d'états à plusieurs endroits dans une couche de métal normal en contact avec un supraconducteur. Le degré de désordre est caractérisé par le rapport  $d_N/\ell_m$ . Lorsque  $d_N/\ell_m \approx 0$ , la densité d'états n'est nulle que pour  $E \approx 0$ . Lorsque  $d_N/\ell_m \neq 0$ , un minigap d'amplitude  $E_{mg} = 0,78\hbar D_N/d_N^2$  s'ouvre. Lorsque  $d_N/\ell_m \rightarrow \infty$ ,  $D_N \rightarrow 0$  et le minigap se referme petit à petit. D'après [69]

Qualitativement, le même comportement de la densité d'états est prévu pour un système diffusif dont on ferait varier cette fois-ci l'épaisseur du métal normal  $d_N$ . Notons cependant que l'expression précédente du minigap n'est pas tout à fait exacte (en effet  $E_{mg} \rightarrow \infty$  pour  $d_N \rightarrow 0$ ). Il faut la remplacer par :

$$E_{mg} = \frac{\Delta}{\left(1 + \frac{d_N}{\beta \xi_s}\right)^2} \quad (2.28)$$

où  $\beta = 2,1$  est un paramètre numérique.  $E_{mg}$  est cette fois-ci borné par  $\Delta$  pour des épais-

<sup>9</sup>En réalité, même si ce modèle prévoit que la densité d'états ne s'annule seulement qu'à énergie nulle, sa forme générale ressemble beaucoup à celle d'un supraconducteur BCS.

seurs du métal normal très faibles [70].

Que se passe t-il si  $d_N$  augmente encore tel que  $d_N \gg L_T$ . Cette fois-ci, les corrélations supraconductrices ne peuvent pas complètement se développer dans tout le volume de (N), qui retrouve un état métallique normal au voisinage de sa surface libre. Les paires d'Andreev issues de (S) ne resteront pas toutes cohérentes le temps d'un aller-retour sur  $d_N$ . Ceci concernera d'avantage les paires d'Andreev d'énergie  $E \approx \Delta$ , dont la longueur de cohérence est courte, tandis que celle d'énergie  $E \approx 0$  gardent leur cohérence de phase sur une longueur quasi-infinie. Tandis que la présence des paires d'Andreev a tendance à creuser la densité d'états locale, la perte de cohérence au contraire y contribue de façon positive. On s'attend donc à trouver une densité d'états nulle seulement à énergie nulle, et une variation croissante avec l'énergie jusqu'à  $\Delta$ . De là, si l'on tient compte des processus de diffusion inélastiques, la longueur de cohérence des paires d'Andreev est fortement réduite même pour celles ayant des énergies très faibles. Ainsi, la densité d'états au niveau de Fermi augmente rapidement à mesure que l'on s'éloigne de l'interface SN (voir Fig. 2.17, où  $\ell_\phi = \ell_{sf}$ ).

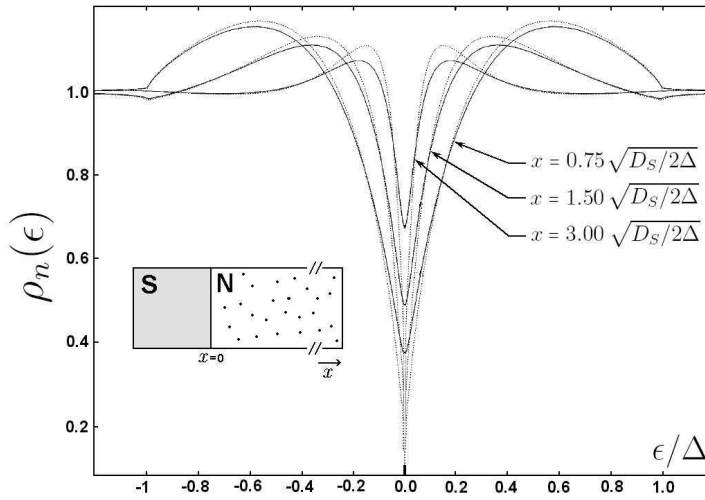


FIG. 2.17 – Densité d'états pour un système [S-N] diffusif en différents endroits ( $x$ ) dans le métal normal. Courbe en pointillés :  $\Gamma_{sf} = 0$ , courbe pleine :  $\Gamma_{sf} = 0,015\Delta$ . D'après [70]



## Chapitre 3

# Fabrication des échantillons

La fabrication des échantillons ainsi que leur caractérisation ont été réalisées principalement dans la salle blanche PROMES du CEA-Grenoble. Cette salle, dont le mode de fonctionnement est très souple, est surtout dédiée à des essais expérimentaux des différents procédés de fabrication. Nous avons ainsi pu accéder facilement à de nombreuses techniques telles que la lithographie électronique, le dépôt de couches minces de différents métaux ou encore les techniques de gravure sèche ou humide.

D'une manière générale, la qualité des échantillons étudiés en physique mésoscopique contribue de manière très significative au succès d'une expérience. Cet aspect est encore plus renforcé lorsque les expériences sont réalisées avec un microscope à effet tunnel très sensible à l'état de surface. C'est pourquoi, au cours de cette thèse, nous avons toujours cherché à améliorer les techniques de fabrication des échantillons de manière à les rendre compatibles avec l'utilisation d'un STM fonctionnant à basse température. Ces travaux n'ont pas toujours abouti à un succès dès la première tentative et il a fallu essayer un large éventail de techniques, remettre en cause certaines conclusions autrefois considérées comme acquises, en confirmer d'autres, comprendre l'origine des problèmes rencontrés avant de choisir et de s'engager dans la meilleure voie. Il nous semble toutefois important de présenter dans ce chapitre le cheminement complet qui nous a conduit à la réalisation finale des échantillons, afin de mieux interpréter certains phénomènes indésirables liés aux techniques de fabrication et d'en tirer l'expérience nécessaire à l'amélioration de la qualité des échantillons.

La première section de ce chapitre est consacrée à la conception des échantillons en tenant compte à la fois des possibilités techniques du STM et de la lithographie électronique. Nous nous intéresserons aussi au matériaux utilisés et nous décrirons les techniques de salle blanche auxquelles nous avons eu recours. Ensuite nous présenterons un premier procédé de fabrication appelé "lift-off" et nous expliquerons pourquoi cette technique a du être rapidement abandonnée. Pour terminer, nous présenterons deux autres procédés basés sur le principe de la lithographie : bien que quelques points restent encore à améliorer, nous insisterons sur les nombreux avantages de cette technique avec laquelle nous avons pu réaliser et observer des structures [S-N] avec le microscope à effet tunnel.

### 3.1 Conception des échantillons

#### 3.1.1 Les motifs et la mire de repérage

Conformément aux systèmes étudiés au chapitre 2, les échantillons que nous désirons fabriquer consistent en un morceau mésoscopique de métal normal en bon contact électrique avec un supraconducteur. La présence du métal supraconducteur et la géométrie du métal normal vont considérablement modifier la densité d'états de ce dernier, que nous pouvons localement mesurer grâce au microscope à effet tunnel. Nous avons donc dessiné plusieurs structures de différentes géométries comme l'indique la figure 3.1. Pour que la propagation des excitations dans les îlots artificiels de métal normal puisse être considérée, a priori, comme balistique, ceux-ci doivent être les plus petits possibles. Cette condition impose d'utiliser la lithographie électronique mais cette technique, très coûteuse en temps d'exécution, ne permet pas de travailler avec précision sur une grande surface de l'échantillon. Pour une bonne résolution, les motifs sont dessinés en réseau à l'intérieur d'une zone de  $50 \times 50 \mu\text{m}^2$  seulement. Comme la fenêtre de balayage du microscope à effet tunnel n'est que d'une trentaine de micron au maximum à température ambiante et que la précision de positionnement de la pointe à l'oeil n'est que d'un demi-millimètre environ, il est quasiment impossible de localiser et d'observer directement les structures lithographiées. Ainsi, pour faciliter le repérage des motifs, ceux-ci sont placés au centre d'une mire [71], réalisée grossièrement par lithographie électronique, occupant une surface totale de  $500 \times 500 \mu\text{m}^2$ . L'intérieur de la mire est évidé sur  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$  et peut accueillir 4 zones de motifs. Plusieurs versions de la mire ont été réalisées, la dernière est composée d'une alternance de lignes et de carrés disposés horizontalement ou verticalement selon les cadrans de la mire (Fig. 3.2). A température ambiante, nous utilisons la table XY du microscope et la mire pour disposer la pointe tunnel au milieu d'une zone de motifs, avant de refroidir le microscope. Bien que les dilations thermiques du système ainsi que sa manipulation peuvent changer la position relative de l'échantillon par rapport à la pointe de quelques microns, l'étendue de la zone lithographiée et le faible espacement entre les structures assure qu'au moins 1 motif sera présent dans le champ du microscope réduit à  $3 \times 3 \mu\text{m}^2$  environ à basse température.

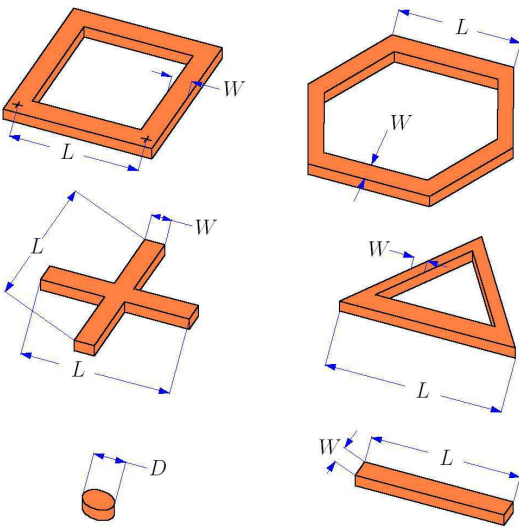


FIG. 3.1 – Schéma et dimension des motifs réalisés par lithographie électronique à l'intérieur d'une zone de  $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ .  $L = 1 \mu\text{m}$ ,  $W \simeq 200 \text{ nm}$ ,  $D \simeq 150 \text{ nm}$ .

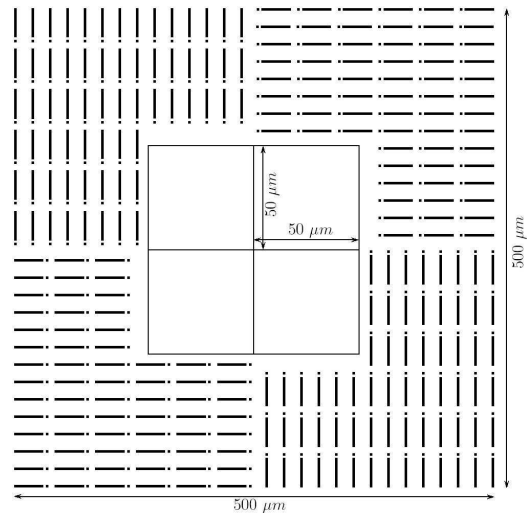


FIG. 3.2 – Schéma de la dernière version de la mire de repérage. Les lignes ont pour dimension  $20 \times 1 \mu\text{m}^2$  et les points  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ . L'espacement entre les lignes est de  $9 \mu\text{m}$ .

La forme des motifs a aussi été choisie de manière à les rendre aussi visibles que possible au STM sans les confondre avec d'autres structures naturelles du substrat (amas de grains par exemple). Il s'est avéré après plusieurs essais que des motifs évidés, bien que différents d'un billard d'Andreev au sens strict, satisfont le mieux à ce critère. Ils sont aussi plus faciles à réaliser en lithographie électronique.

Les échantillons finaux doivent satisfaire un cahier des charges très précis, élaboré au fur et à mesure de notre progression et de notre compréhension des effets non-désirables associés à certains procédés de fabrication :

1. L'interface entre la matrice supraconductrice et les motifs de métal normal doit être transparente, de manière à obtenir le meilleur effet de proximité possible.
2. La rugosité de la surface des échantillons doit être compatible avec les possibilités d'imagerie du STM.
3. La supraconductivité en surface ne doit pas être détériorée par les différentes étapes de fabrication de l'échantillon.
4. De manière à pouvoir être convenablement observée au STM, la surface de l'échantillon doit être la plus propre possible. Ceci concerne particulièrement les résidus de résines non dissous dans le solvant.

### 3.1.2 Les matériaux utilisés

#### Métal supraconducteur

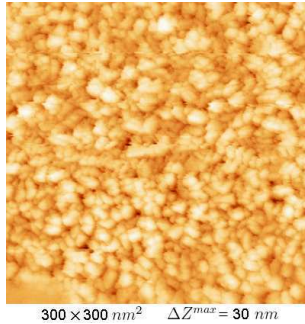


FIG. 3.3 — Image STM de la surface du niobium à 4,2 K

Nous avons choisi d'utiliser le niobium comme métal supraconducteur d'abord parce que sa température critique de transition est supérieure à la température de l'hélium liquide, ce qui nous autorise à réaliser des expériences préliminaires dans le cryostat  $^4He$ , mais aussi car son gap est relativement large ( $\Delta = 1,4 \text{ meV}$ ) et permet d'observer avec une bonne résolution les états résonnants de faibles énergies tels que les états d'Andreev. De plus, le laboratoire possède l'expérience nécessaire pour déposer et caractériser ce matériau dans les meilleures conditions, lui assurant une bonne qualité ( $T_c^{(Nb)} \approx 8K - 9,2K$ ) et des propriétés supraconductrices homogènes. Ce supraconducteur est bien décrit par la théorie BCS, dans le cadre de l'approximation du couplage faible. Des images STM montrent une morphologie granulaire du niobium, dont la taille moyenne des grains est estimée à 20 nm environ (Fig. 3.3). Lorsque le niobium est exposé à l'air libre, il s'oxyde progressivement sur une épaisseur pouvant atteindre 50 Å. L'oxyde principal du niobium,  $Nb_2O_5$ , est isolant. Cette couche n'est pas gênante pour l'imagerie et la spectroscopie STM du niobium, mais est très ennuyeuse lorsque l'on souhaite réaliser des interfaces transparentes SN en re-déposant un autre métal par dessus.

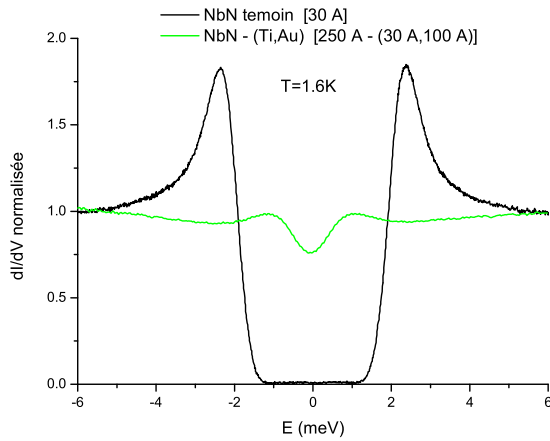


FIG. 3.4 — Expériences de spectroscopie tunnel mettant en évidence la formation d'une barrière d'oxyde à la surface du nitrure de niobium lors de sa mise à l'air, avant le dépôt de titane-or.

de niobium. Vu les contraintes sévères de fabrication du  $NbN$  et du fait qu'il est impossible de réaliser des bi-couches [S-N] in-situ avec l'équipement utilisé, nous avons privilégié peu à peu l'utilisation du niobium.

## Métal Normal

Nous avons choisi deux métaux normaux pour étudier l'effet de proximité : l'or et le cuivre. L'or présente l'avantage de rester stable à l'air libre et permet de réaliser de très bonnes jonctions tunnel avec la pointe du STM. Par contre le cuivre s'oxyde progressivement au contact de l'oxygène de l'air : il s'agit donc de minimiser au maximum le temps s'écoulant entre la sortie de l'échantillon du bâti de dépôt jusqu'à son montage dans le STM et le début du pompage du cryostat (typiquement, 45 minutes). L'or et le cuivre ont tous deux une morphologie granulaire, dont le diamètre moyen des grains est d'environ 50 nm.

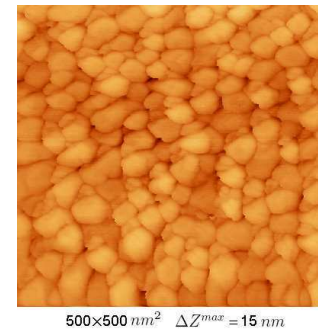


FIG. 3.5 — Image STM de la surface de l'or à 293K

### 3.1.3 Procédés de fabrication

#### Lithographie électronique

Pour réaliser les motifs, nous avons utilisé les résines électro-sensibles positives *Shipley* UV3 et PMMA 4% 950k ainsi que la résine négative SUMITOMO NEB22B. La première étape consiste à étaler la résine sur l'échantillon à l'aide d'une tournette dans les conditions suivantes : 6000 trs/min pendant 50s pour UV3, 3500 trs/min pendant 50s pour PMMA et SUMITOMO. L'épaisseur de résine déposée dans ces conditions est de l'ordre de 400 nm, 150 nm et 350 nm respectivement. Avant d'être insolée, les résines sont recuites sur une plaque chauffante (135°C-2min, 180°C-3min, 110°C-2min) pour accélérer l'évaporation de leur solvant. La lithographie est réalisée avec un microscope électronique à balayage (TOPCON DS130-S) muni d'une table de déplacement XY de précision micrométrique. Le dessin des structures

(format GDSII) et le pilotage de l'insolation sont gérés automatiquement par le logiciel Elphy Quantum [73]. Les paramètres de lithographie utilisés sont reportés dans le tableau ci-dessous. La mire et les motifs sont insolés à des grossissements différents pour adapter au mieux le compromis entre le temps d'insolation et la précision.

Paramètres d'insolation			
	PMMA	UV3	SUMITOMO
	mire/motifs	mire/motifs	mire/motifs
Tension d'accélération ( $kV$ )	30/30	40/40	40/40
Zone de travail ( $\mu m$ )	500/50	500/50	500/50
Dose surfacique ( $\mu A.s/cm^2$ )	220/220	20/20	70/70
Dose linéique ( $pA.s/cm$ )	- /500	- /500	- /500
Temps d'attente /point ( $ms$ )	-/2	-/2	-/2

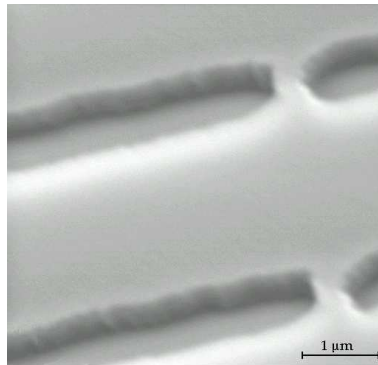


FIG. 3.6 – Observation MEB de la mire et du profil des flans de résine UV3 après insolation électronique. Pour être observable, la résine est recouverte d'un mince film d'or.

Après un deuxième recuit ( $145^{\circ}C$ -1min pour UV3,  $90^{\circ}C$ -1min pour SUMITOMO, pas de recuit pour PMMA), les résines sont développées dans une solution chimique adaptée (MIBK ; LDD26W et MF702 pour PMMA, UV3 et SUMITOMO respectivement). Pour les résines positives, seules les régions insolées vont se diluer dans le développeur tandis que les zones non-insolées resteront en place. L'inverse se produit pour les résines négatives. Les régions de résines restantes après le développement peuvent être éliminées grâce à un solvant, généralement l'acétone.

### Dépôt par pulvérisation cathodique

Les bi-couches [Nb-Cu] sont réalisées *in situ* par pulvérisation cathodique magnétron dans un groupe de dépôt Alcatel. L'enceinte de dépôt est pompée afin d'atteindre un vide secondaire minimum d'environ  $1.10^{-7} mb$ , avant d'y injecter du gaz d'argon. Sous un champ électrique DC ou radio-fréquence, les atomes d'argon sont ionisés ( $Ar^{+}$ ) et accélérés vers la cible de niobium ou de cuivre. La collision arrache des atomes de la cible qui se déposent ensuite sur le substrat. Le rôle du magnétron est d'instaurer un champ magnétique local de manière à confiner les électrons du plasma proche de la cible, de manière à augmenter le taux d'ionisation des atomes d'argon et accélérer la vitesse de dépôt. La pulvérisation cathodique est un procédé froid : la température du substrat n'atteignant jamais plus de  $80^{\circ}C$  environ. Comme une quantité non-négligeable d'atomes de la cible sont expulsés avec une énergie supérieure à  $10 eV$ , ils sont capables de pulvériser le substrat dans les premiers instants du dépôt, permettant ainsi une bonne adhérence de la couche déposée. Avant de commencer, il est possible d'allumer un plasma inverse qui permet de nettoyer le substrat



(décapage). Le dépôt des films d'or est réalisé selon le même principe, mais dans un autre groupe (PUMA 400). Avant que celui-ci ne soit équipé d'une cible de niobium supplémentaire, la fabrication des bi-couches [Nb-Au] était réalisée en utilisant les deux groupes, avec une remise à l'air de la couche de niobium et un décapage juste avant le dépôt d'or final.

	Alcatel	PUMA 400
Décapage		
Pression Ar (mb)	$3.10^{-2}$	$5.10^{-3}$
Puissance ( $W/cm^2$ )	0,6	1,7
Niobium		
Pression Ar (mb)	$3.10^{-2}$	$1.10^{-3}$
vitesse de dépôt Å/s	40	7
Puissance ( $W/cm^2$ )	7	7
Cuivre		
Pression Ar (mb)	$3.10^{-2}$	/
vitesse de dépôt Å/s	65	/
Puissance ( $W/cm^2$ )	4,9	/
Or		
Pression Ar (mb)	/	$3.10^{-2}$
vitesse de dépôt Å/min	/	60
Puissance ( $W/cm^2$ )	/	1,7

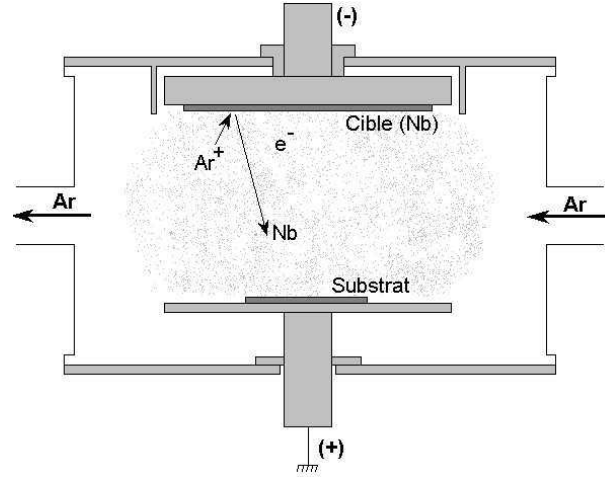


FIG. 3.7 – Schéma d'une chambre de dépôt par pulvérisation cathodique

### Dépôt par évaporation thermique

Le principe de cette technique consiste à faire fondre puis à évaporer un métal sur le substrat sous vide [74]. Le matériau est d'abord disposé dans un creuset, puis un faisceau d'électrons à haute énergie est dirigé sur ce dernier et balaye sa surface. L'énergie cinétique des électrons est convertie en chaleur au point d'impact avec le matériau et le fait s'évaporer. La focalisation du faisceau permet de concentrer une puissance pouvant atteindre quelques  $kW$  sur un volume inférieur à  $1\text{ mm}^3$ . La température augmentant fortement, le creuset et le porte-substrat sont refroidis par circulation d'eau. Sous réserve qu'un bon vide ( $10^{-7}\text{ mb}$ ) ait été réalisé, cette technique permet de déposer des couches minces d'une grande pureté. Ainsi, des films minces de métaux normaux tels que l'argent, le titane ou l'or ont été réalisés.

### Gravure

La gravure est un procédé principalement utilisé pour enlever du matériau à travers un masque de résine. Pour une gravure sèche, des atomes d'argon sont d'abord ionisés puis accélérés par un champ électrique. Ils sont ensuite neutralisés avant d'être finalement dirigés vers l'échantillon. Ce type de gravure est un processus purement mécanique : si l'énergie cinétique des atomes d'argon incidents est supérieure à l'énergie de cohésion des atomes de la surface de l'échantillon, ces derniers seront arrachés lors de l'impact. Sous un angle d'incidence de  $90^\circ$  et dans les conditions standard d'utilisation (tension d'accélération :  $400\text{ V}$ , densité de courant après neutralisation :  $-0,08\text{ mA/cm}^2$ ), le niobium n'est pas gravé contrairement à l'or ( $450\text{ Å/min}$ ) ou au cuivre ( $250\text{ Å/min}$ ). Le niobium constitue donc une couche d'arrêt de gravure naturelle pour des bi-couches [Nb-Au] ou [Nb-Cu]. Une autre possibilité consiste à utiliser la gravure ionique réactive : en allumant

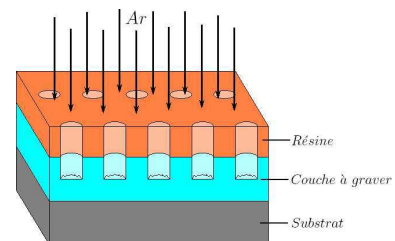


FIG. 3.8 – Gravure par bombardement d'atomes d'argon à travers un masque de résine.

un plasma d'un mélange gazeux  $SF_6/O_2$ , le matériau est gravé à la fois mécaniquement et chimiquement. Dans ce cas il est possible de graver le niobium. Cette technique est aussi utilisée pour éliminer des résidus de résine organique éventuellement présents sur les échantillons.

Il est aussi possible de graver les échantillons par voie chimique. L'avantage de cette technique est la sélectivité de la couche à graver en fonction de la solution chimique, mais elle présente l'inconvénient d'être isotrope et donc de graver le matériau par dessous le masque de résine, ce qui rend sa mise en oeuvre très difficile pour les petits motifs (temps de gravure très courts, manque de reproductibilité). Nous utilisons une solution d'IKI diluée (1 vol. IKI pour 7 vol. eau) pour graver l'or et une solution basique à base de potassium diluée à 4 : 1 pour le cuivre.

### 3.2 Première tentative : procédé lift-off

Une des techniques utilisées par la micro-électronique est appelée *lift-off*. La figure 3.9 montre les différentes étapes de fabrication des échantillons. Dans un premier temps, de la résine est étalée sur une couche de niobium préalablement déposée sur un substrat de silicium. Après insolation et développement de la résine, un deuxième dépôt de métal normal recouvre l'ensemble. Dans notre cas, il peut s'agir d'une couche de cuivre, d'argent ou d'une bi-couche de titane-or dont l'épaisseur totale est d'environ 20 nm. Le titane permet une meilleure adhérence de l'or sur le niobium. Finalement, la résine restante est enlevée en plongeant l'échantillon dans de l'acétone. Pour le nettoyage final, l'échantillon est rincé dans de l'alcool isopropylique puis dans de l'eau désionisée avant d'être séché.

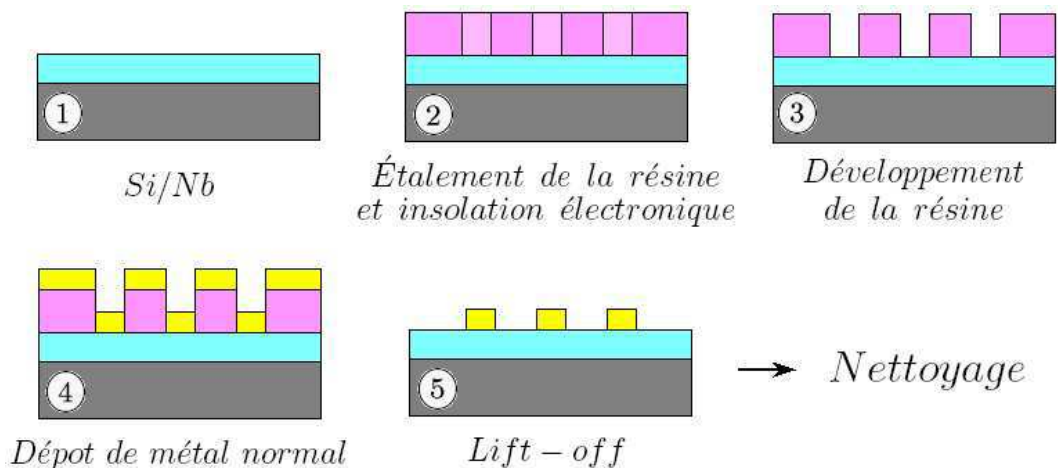


FIG. 3.9 – Étapes de fabrication des échantillons avec la technique *lift-off*.

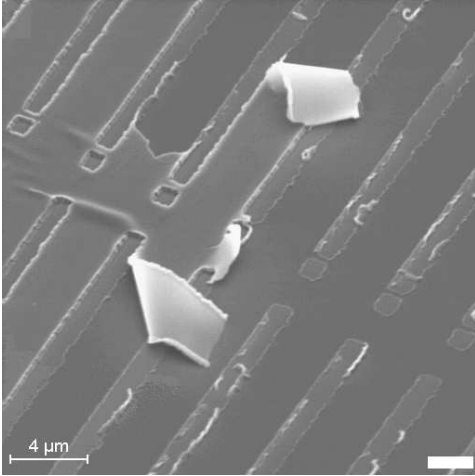


FIG. 3.10 – Observation MEB d'un échantillon après l'étape ⑤. On remarque le lift-off partiel de la bi-couche de titane or qui se décolle.

La difficulté majeure dans ce procédé a lieu lors du passage de l'étape ④ à ⑤. En effet, la majorité des échantillons ne sont pas ou que partiellement liftés, comme le montre par exemple la figure 3.10. Nous avons obtenu les mêmes résultats en essayant les deux résines positives citées précédemment. Le lift-off assisté dans un bain ultra-son ne permet pas non-plus d'améliorer la situation. Pour les premiers échantillons, la dernière couche de métal normal était déposée par pulvérisation cathodique : cette technique étant assez anisotrope, une des origines de l'échec du lift-off provient peut-être du fait que du métal est présent même sur les flans latéraux des motifs de la résine. Cette couche métallique uniforme peut empêcher le contact des molécules de solvant avec la résine. Pour contourner ce problème, d'autres échantillons ont été fabriqués en utilisant la technique de dépôt par évaporation thermique. Celle-ci présente l'avantage d'être beaucoup plus directionnelle et permet de laisser les flans de résine découverts. En contre partie, l'échantillon est soumis à une plus haute température ce qui peut altérer et durcir la résine. Des films minces de titane/or et d'argent ont ainsi été réalisés, cependant seulement la moitié d'entre eux (sur un total de 15) ont pu être correctement liftés, d'après les observations au microscope électronique à balayage (Fig. 3.11).

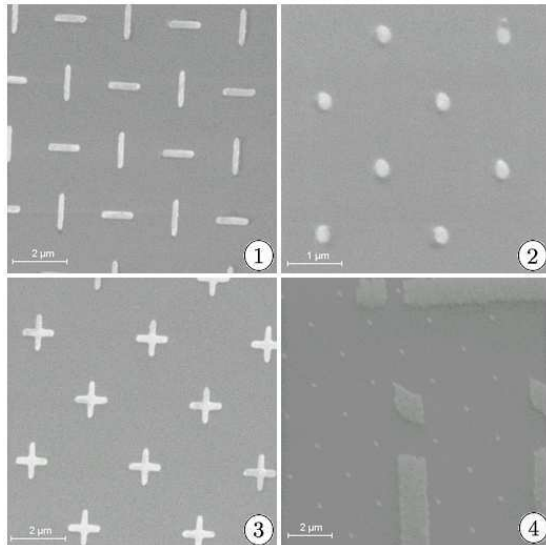


FIG. 3.11 – ① ② ③ Technique lift-off, dépôt Ti/Au par évaporation thermique : motifs en bâtonnets, points et croix. ④ Technique lift-off, dépôt Ag par évaporation thermique : Mire et motifs en points.

Toutefois, l'observation au microscope à effet tunnel des échantillons présentés sur la figure 3.11 s'est avérée très difficile à réaliser. D'abord parce qu'il était impossible d'obtenir une bonne résolution d'image, même après avoir changé plusieurs fois la pointe du microscope ; ensuite parce que nous nous sommes aperçu que les motifs disparaissaient petit à petit au cours de l'imagerie. En observant une nouvelle fois les échantillons au microscope électronique à balayage, l'explication fut sans ambiguïté : de la matière a été arrachée de la surface de l'échantillon par la pointe et s'est accumulée sur les bords du champ de balayage. Tandis que les lignes de la mire sont restées en place, les motifs plus petits ont disparu. Ainsi les motifs n'adhèrent pas assez bien et sont en mauvais contact électrique avec la couche de niobium, sa surface ayant été détériorée au cours des étapes de fabrication avant le dépôt

par évaporation. L'observation des échantillons par AFM permet de visualiser les structures sans les abîmer, et révèle en particulier la présence de petits trous, d'un diamètre de 50 nm et d'une profondeur de 10 nm à côté des motifs. Nous pensons que ces trous indiquent qu'une fine pellicule de résine est encore présente à la surface de l'échantillon et à l'interface entre le niobium et les motifs.

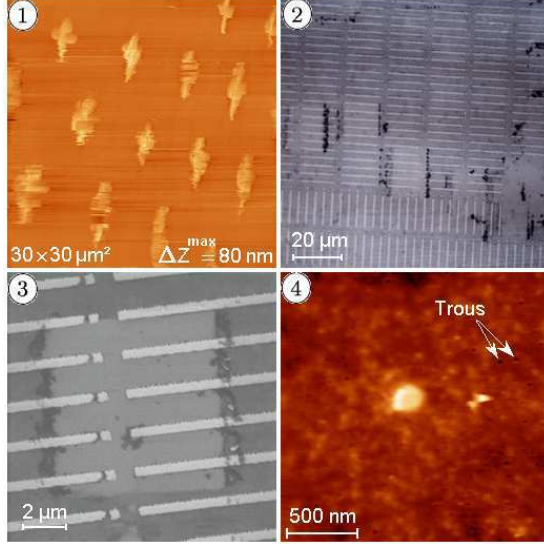


FIG. 3.12 – ① Image STM : observation d'un réseau de croix. L'image, de très mauvaise qualité, finira par disparaître complètement. ② Observation au microscope optique de l'échantillon après l'imagerie STM. Plusieurs zones de balayage sont visibles (utilisation de la table XY). ③ Image MEB de la mire : le balayage de la pointe STM a repoussé de la matière sur les bords de la fenêtre de scan. ④ Image AFM : observation d'un motif de type point. A côté, on observe des *trous* signifiant que la surface observée n'est certainement pas du niobium comme prévu.

Parallèlement à ces travaux, nous avons cherché à déterminer l'influence de la résine sur la supraconductivité en surface du niobium. Immédiatement après le dépôt d'une couche de niobium, de la résine UV3 ou PMMA est étalée, recuite à 145°C et 180°C respectivement, puis dissoute dans l'acétone. Des mesures spectroscopiques ont ensuite été réalisées avec le STM à 1,6 K sur ces échantillons. Les résultats sont reportés sur la figure 3.13. La supraconductivité en surface est réduite par rapport à celle de l'échantillon témoin : la diffusion des molécules de solvant dans le niobium au moment du recuit de la résine peut être responsable de cet effet [75]. Le décapage des échantillons avant dépôt ne permet pas non plus de "nettoyer le niobium". Au contraire, des essais indiquent que ce traitement est lui aussi nuisible pour la supraconductivité en surface, comme le montre la figure 3.14.

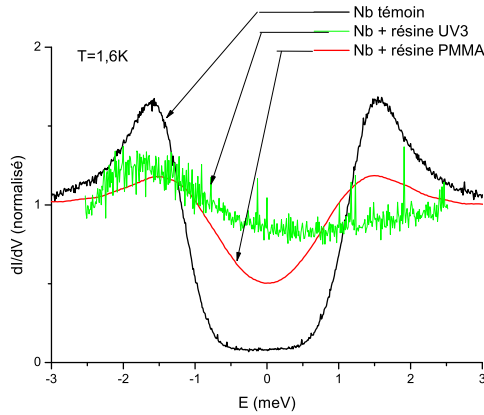


FIG. 3.13 – Mesures de conductance différentielle réalisées à 1,6 K avec le STM. Les propriétés supraconductrices en surface du niobium sont réduites lorsque celui-ci a été mis en contact avec de la résine.

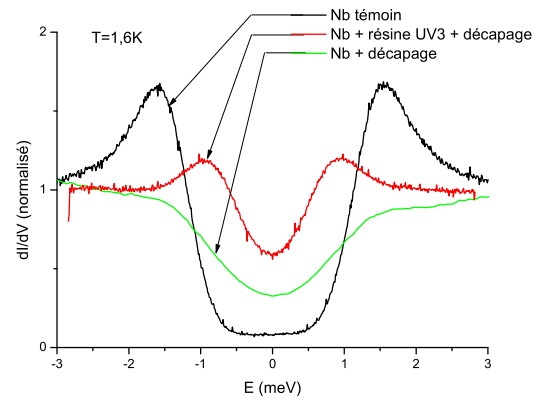


FIG. 3.14 – Mesures de conductance différentielle réalisées à 1,6 K avec le STM. Le décapage utilisé pour nettoyer la surface de niobium diminue ses propriétés supraconductrices.

Finalement, la technique de fabrication par lift-off, choisie au départ pour sa facilité de mise en oeuvre et pour le peu d'étapes requises, s'est avérée particulièrement mal adaptée pour atteindre les objectifs que nous nous étions fixés. D'une part elle ne permet pas l'observation des échantillons avec le STM même à température ambiante, et d'autre part elle provoque une détérioration de la supraconductivité en surface et réduit les effets de proximité avec les îlots de métal normal. Toutefois cette étude nous a permis de dégager de nombreuses conclusions, qui guideront les choix technologiques futurs et permettront de mieux interpréter d'autres résultats à venir.

### 3.3 Procédé litho-gravure

La litho-gravure permet de s'affranchir de certains problèmes rencontrés avec la technique de lift-off. Les deux procédés de fabrication que nous avons utilisés sont schématisés sur les figures 3.15 et 3.16.

Dans le premier cas, une bi-couche Nb/Cu ou Nb/Au est déposée *in situ* de manière à réaliser une bonne interface. Dans ces conditions, nous avons remarqué que la couche intermédiaire d'accroche en titane n'est pas nécessaire. Le passage de l'étape ① à l'étape ⑤ reste le plus critique. En effet, il s'avère que la résine négative insolée est très difficile à retirer avec les techniques traditionnelles (utilisation des ultra-sons, utilisation de solvants tels que l'acétone, le trichloréthylène, ou des solutions commerciales utilisées en micro-électronique telles que l'EKC712D). Nous avons constaté que seule une action mécanique (polissage) permettait de nettoyer la résine : à l'aide d'un morceau de coton imbibé d'acétone, l'échantillon est frotté (assez vigoureusement) pendant environ 1 minute, puis rincé et séché. Cette technique, quoique brutale et peu contrôlée, permet toutefois d'obtenir une surface relativement propre malgré la présence de nombreuses rayures et de quelques résidus de résine sur les bords des motifs (Fig. 3.22). La gravure de la couche de métal normal (passage de l'étape ③ à ④) est aussi une phase importante : comme nous l'avons vu dans la section précédente, le niobium ne doit pas être exposé à un bombardement d'argon sous peine de réduire ses propriétés supraconductrices en surface. Il est donc préférable, dans la mesure du possible, d'arrêter la gravure juste avant d'atteindre la couche de niobium. Dans le cas contraire toutefois, bien que les mesures de conductance tunnel sur le niobium soient altérées, l'interface entre le supraconducteur et le métal normal n'est pas affectée et par conséquent ne devrait pas modifier les mesures locales faites avec le STM juste au dessus des motifs.

Une alternative consiste à graver l'or ou le cuivre par voie humide. En effet ce type de gravure ne dégrade pas (ou peu) les propriétés supraconductrices du niobium en surface, mais la géométrie et la taille des motifs submicroniques fabriqués sont alors très mal contrôlées. Pour des temps de gravure trop long, les îlots risquent de disparaître complètement tandis que pour des temps de gravure trop courts, ils sont plus grands que leur taille nominale. Les figures 3.19 et 3.25 montrent un exemple d'échantillon où apparaît un motif d'or sous-gravé en croix et la surface du niobium, qui semble avoir été rendue très rugueuse par l'attaque chimique.

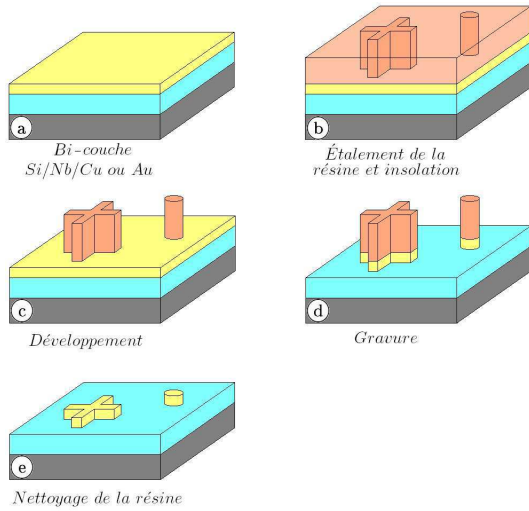


FIG. 3.15 – Procédé 1 : les motifs sont au dessus de la matrice de Nb.

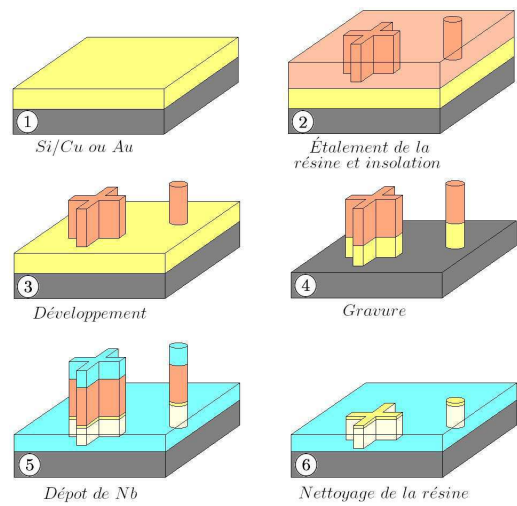


FIG. 3.16 – Procédé 2 : les motifs sont enterrés dans la matrice de Nb.

Concernant le deuxième procédé (Fig. 3.16), les motifs de métal normal sont enterrés dans une matrice supraconductrice. l'avantage de cette méthode repose sur le fait de déposer le niobium en fin de procédé, prévenant toute contamination de sa surface, sauf peut-être au cours du nettoyage final. Des tests avec le STM à basse température ont cependant montré que le contact du niobium avec de l'acétone, de l'alcool ou de l'eau était sans conséquence vis à vis de ses propriétés supraconductrices. L'épaisseur des deux couches métalliques déposées n'est volontairement pas exactement la même, de manière à laisser une petite marche pour rendre les motifs visibles au STM. Bien que les temps de dépôt aient été calculés de manière à faire ressortir les îlots au dessus de la surface du niobium, les incertitudes expérimentales ont parfois donné le résultat inverse (Fig. 3.24). Dans cette géométrie, le contact supraconducteur - métal normal a lieu sur les bords latéraux des motifs, réalisant un billard d'Andreev tel que celui étudié dans la section 2.7.4.

Ces deux procédés basés sur la litho-gravure se sont révélés compatibles avec l'utilisation du microscope à effet tunnel. A l'heure actuelle, le point faible commun concerne surtout le nettoyage final de l'échantillon. Comme une action mécanique semble être nécessaire, nous avons essayé plusieurs méthodes de polissage ( avec différents types de feutres et plusieurs solutions abrasives ou non), mais les résultats, encore en cours d'analyse, ne semblent pas dégager de tendances claires. Nous avons aussi tenté de nettoyer les échantillons à l'aide d'un plasma d'oxygène, mais sans succès : étant donné que les résidus de résine sont correctement observables au STM (propriétés conductrices), il s'agit très certainement, en réalité, de complexes organo-métalliques formés au cours de la gravure ou du dépôt de la couche de métal normal, qui sont très ancrés à la surface de l'échantillon.

Lors du repérage des motifs avec le STM à température ambiante, nous nous efforçons de positionner la pointe au dessus d'une zone comportant peu de résidus de résine, en espérant que les dilatations thermiques du système au cours de son refroidissement ne modifient pas la position relative de la pointe et de l'échantillon.



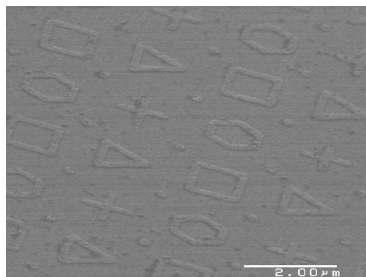


FIG. 3.17 — Motifs de cuivre à la surface du niobium réalisés par gravure sèche avec le procédé de la figure 3.15 (image MEB).

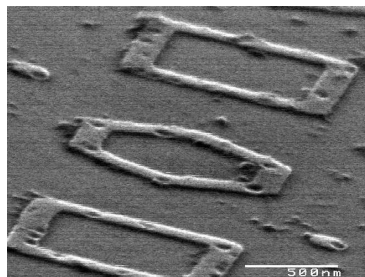


FIG. 3.18 — Agrandissement de l'image 3.17. La surface de l'échantillon n'est pas parfaitement propre (image MEB).

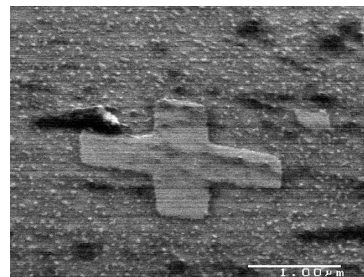


FIG. 3.19 — Motif d'or sur du niobium réalisé par gravure humide avec le procédé de la figure 3.15 (image MEB).

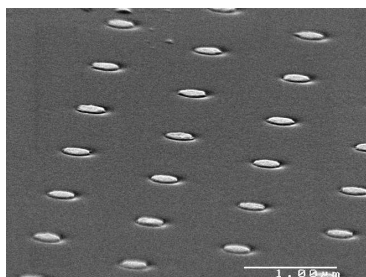


FIG. 3.20 — Réseau de motifs de type "points" enterrés dans une matrice de niobium réalisé par gravure sèche avec le procédé de la figure 3.16 (image MEB).

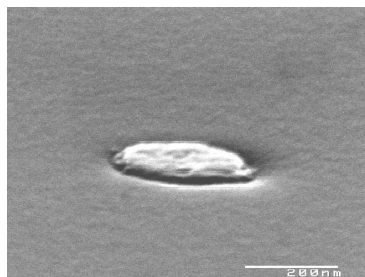


FIG. 3.21 — Agrandissement de l'image 3.20. La surface du niobium est creusée à l'interface avec le plot (image MEB).

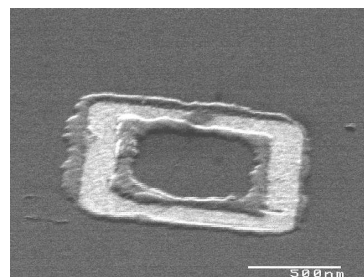


FIG. 3.22 — Motif d'or enterré carré (même procédé que Fig. 3.20 et 3.21) : des résidus de résines sont encore présents sur les bords du motif (image MEB).

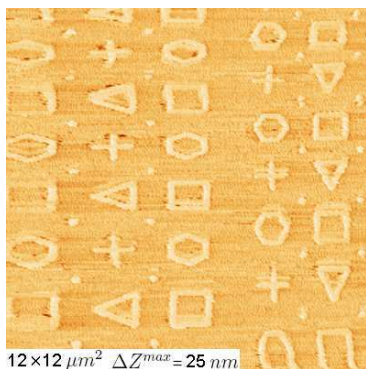


FIG. 3.23 — Motifs de cuivre à la surface du niobium réalisés par gravure sèche avec le procédé de la figure 3.15 (image STM, T=293K).

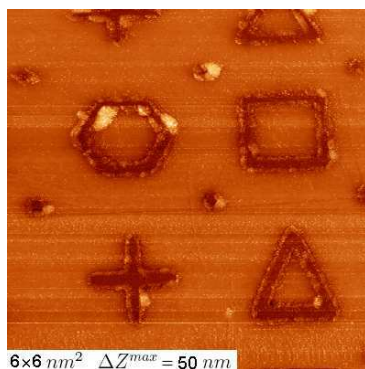


FIG. 3.24 — Motifs réalisés par gravure sèche avec le procédé de la figure 3.16 (image STM, T=293K). Ici les motifs apparaissent "en creux".

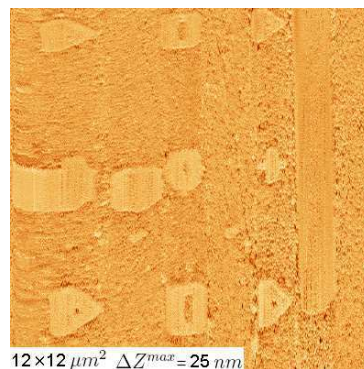


FIG. 3.25 — Motifs d'or sur du niobium réalisés par gravure humide avec le procédé de la figure 3.15 (image STM, T=293K).

# Chapitre 4

## Effet de proximité dans les nano-structures

Nous avons étudié à basse température à l'aide du STM les propriétés spectrales locales des échantillons artificiellement fabriqués. Les premières expériences réalisées à  $1,6\text{ K}$  ne possèdent pas la résolution énergétique suffisante pour observer certaines modifications très fines de la densité d'états, cependant elles nous ont permis d'obtenir une première idée des propriétés électroniques des nano-structures à travers l'effet de proximité. Une fois cette étape franchie, nous avons augmenté la difficulté technique d'un cran en réalisant les expériences à  $50\text{ mK}$  dans le cryostat à dilution. De nouveaux processus physiques jusque là invisibles ont été révélés sous la forme de "pics" très fin dans la densité d'états. Bien qu'il soit naturel de penser que leur observation est liée à la présence d'états résonants d'Andreev dans les structures métalliques normales, il est encore trop tôt pour l'affirmer de façon définitive.

La première section de ce chapitre expose les résultats obtenus sur des motifs de différentes géométries en cuivre ou en or en contact avec le niobium supraconducteur. Les raisons de leur désaccord ou de leur concordance avec les prévisions théoriques seront discutées. La deuxième section est consacrée à l'étude des pics de la densité d'états présents à des énergies inférieures au gap. Nous détaillerons les conditions d'observation et les différentes hypothèses émises concernant leur origine.



## 4.1 Effet de proximité dans les nano-structures artificielles

### 4.1.1 Ordre de grandeur de l'effet de proximité

En déterminant la résistivité résiduelle des matériaux (la mesure est effectuée à environ 4 K, température à laquelle la contribution des phonons devient négligeable), nous pouvons estimer leur libre parcours moyen et leur constante de diffusion en utilisant le modèle de Fermi présenté dans la section 2.1. Dans le cas du niobium, la connaissance du gap permet de calculer sa longueur de cohérence  $\xi_s^d$ . Ces différentes grandeurs sont affichées dans le tableau ci-dessous.

	Niobium	Cuivre	Or
Vitesse de Fermi $v_F$ ( $\times 10^8 cm.s^{-1}$ )	1,37	1,57	1,39
Résistivité (10K) $\rho_0$ ( $\mu\Omega.cm$ )	14	5,5	3,84
Constante de diffusion $D$ ( $cm^2.s^{-1}$ )	28	63	100
Libre parcours moyen $\ell_m$ (nm)	6	12	22
Gap supraconducteur $\Delta$ (meV)	1,15	/	/
Longueur de cohérence $\xi_s^d$ (nm)	40	/	/

Le libre parcours moyen dans l'or et dans le cuivre reste inférieur aux dimensions latérales typiques des structures lithographiées d'un à deux ordres de grandeur environ ( $L_{sys}^{lat.} \simeq 200$  nm et 1  $\mu m$ ), par contre, il est comparable à l'épaisseur des motifs (typiquement  $d_N \simeq 20$  nm). Les phénomènes physiques mettant en jeu les dimensions latérales du système devront, a priori, être traités en limite diffusive. Mais cette remarque est moins évidente pour ceux faisant intervenir l'épaisseur. Intéressons nous maintenant aux longueurs typiques de l'effet de proximité : nous avons estimé et reporté dans le tableau ci-dessous la longueur thermique  $L_T$  pour les deux températures de travail à 1,6 K et 100 mK ainsi que la longueur  $\xi_n^d$  calculée à partir des relations indiquées dans le tableau p.43. Ces grandeurs ne correspondent pas bien sûr à des limites absolues : globalement, on peut dire que le métal normal continue de ressentir des corrélations supraconductrices sur quelques centaines de nanomètres environ.

Longueur de l'effet de proximité (nm)		
	Cuivre	Or
$L_T$ ( $T = 1,6$ K)	70	88
$L_T$ ( $T = 100$ mK)	275	350
$\xi_n^d$	60	75

Théoriquement, dans le cas où les structures de métal normal sont disposées au dessus du niobium (Fig. 3.15 : le contact [N-S] a lieu sous le motif), les corrélations supraconductrices peuvent se propager jusqu'à leur surface libre ( $L_T^d, \xi_n^d > d_N$ ). Les motifs ne retrouvent donc nulle part leur caractère métallique normal et leur densité d'états locale peut être décrite par l'équation d'Usadel avec les conditions aux limites correspondant à une géométrie confinée (Eq. 2.27). Elle prévoit dans ce cas l'existence d'un mini-gap relié à l'énergie de Thouless. Si par contre le contact du supraconducteur avec le métal normal est présent sur les bords latéraux des motifs (procédé de la figure 3.16), à 1,6 K la longueur de l'effet de proximité n'est peut-être pas suffisamment grande pour que les corrélations supraconductrices soient présentes dans tout le volume de métal normal. Dans ce cas la densité d'états devrait évoluer

entre le bord des structures (densité d'états BCS) et le centre (densité d'états normale). Théoriquement cette évolution est décrite par l'équation d'Usadel avec les conditions aux limites 2.26 et a déjà été vérifiée expérimentalement à l'aide de jonctions tunnel fixes [76] ou par des mesures spectroscopiques locales réalisées avec un STM [77]. Par contre, à 100  $mK$ , l'augmentation de  $L_T$  devrait permettre aux structures entières d'acquérir des propriétés supraconductrices, impliquant l'émergence d'un mini-gap dans la densité d'états.

### 4.1.2 Motifs disposés au dessus du supraconducteur

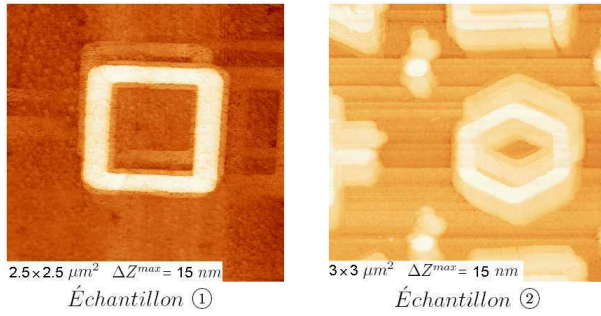


FIG. 4.1 – Structures artificielles en cuivre sur du niobium observée au STM à 1,6  $K$  pour deux échantillons différents.

Nous avons étudié les propriétés spectrales des motifs lithographiés de cuivre d'une épaisseur nominale de 25  $nm$  reposant sur du niobium (procédé Fig. 3.15). La bi-couche Nb/Cu ayant été déposée *in situ* nous supposons, a priori, qu'il n'y a pas de barrière d'oxyde à l'interface. La figure 4.1 montre deux images STM des motifs acquises à 1,6  $K$  sur deux échantillons similaires, référencés ① et ②. L'épaisseur de cuivre gravée, déterminée avec le STM, est de  $15 \pm 6$   $nm$  environ. La valeur

réelle de l'épaisseur est certainement comprise entre celle mesurée et celle déposée nominale : pour la suite, nous utiliserons  $d_N = 20$   $nm$ . Pour le premier échantillon, une mince épaisseur de cuivre recouvre encore totalement la surface du niobium : la gravure du cuivre a été stoppée juste avant d'atteindre la couche supraconductrice, de manière à la protéger du bombardement d'argon. Par proximité, ce film très mince devrait refléter les propriétés supraconductrices du niobium. Le deuxième échantillon, au contraire, a été complètement gravé, voire même légèrement sur-gravé. Nous nous attendons donc à observer des spectres supraconducteurs affaiblis au niveau de la surface du niobium.

Du fait de la forte "hauteur de marche" que constitue les motifs de l'échantillon ainsi que la forme peu contrôlée de la pointe STM (pointe coupée mécaniquement), nous observons sur les images quelques répliques des motifs, moins contrastées, qui sont en réalité des artefacts d'imagerie (effet de pointe multiple). De manière à ce que cet effet perturbe le moins possible nos mesures, l'évolution spatiale de la densité d'états a été enregistrée dans les zones où le contraste topographique est le plus fort. En grossissant les images, la structure granulaire des matériaux apparaît très nettement, ce qui laisse supposer une bonne propreté de la surface de l'échantillon.

Dans un premier temps, nous avons mesuré à 1,6  $K$  les variations de la densité d'états le long d'une ligne franchissant différents motifs. Un exemple est reporté sur les figures 4.2 et 4.3, où la ligne en pointillés croise un des côtés du motif carré de la figure 4.1 (échantillon ①). Le profil topographique suivant cette ligne a été enregistré simultanément avec les spectres. Par souci de clarté, seulement quelques spectres acquis aux endroits pointés sur le profil et l'image sont présentés sur la figure 4.3, les autres spectres intermédiaires ayant tous les mêmes caractéristiques. Il existe toutefois une dispersion non négligeable entre les spectres. Aucune variation globale significative des spectres n'a été observée, même au franchissement des zones N et S.

Comme nous l'avons vu au chapitre 2, l'énergie de Thouless est une grandeur importante pour connaître les propriétés électroniques spectrales des structures de métal normal. Dans une telle géométrie, la dimension des motifs à considérer est leur épaisseur  $d_N \approx 20 \text{ nm}$ , pour laquelle nous calculons  $E_{Th} \approx 20 \text{ meV}$ . Comme  $E_{Th}$  est supérieure au gap du niobium ( $\Delta = 1,15 \text{ meV}$ ), le mini-gap est borné par  $\Delta$ . Il est donc en théorie impossible de distinguer les spectres acquis sur l'îlot ou sur le niobium. De plus, nous n'observons pas de *vrai gap* (conductance différentielle nulle) dans nos mesures, ni pour le niobium, ni pour les îlots métalliques. Ceci est certainement dû à des processus de décohérence des paires d'Andreev (diffusion inélastique ou processus de spin-flip) créant des états dans le gap et qui peuvent être importants à 1,6 K. La présence d'un oxyde de cuivre magnétique en surface peut aussi renforcer ce phénomène. Selon l'évolution des spectres, l'écartement constant entre les pics de la conductance différentielle (à  $\pm 0,9 \text{ meV}$ ) en différents endroits suggère, a priori, que le "gap" ne dépend pas de l'endroit de la mesure, conformément aux prédictions théoriques. Il est intéressant de noter que deux autres expériences réalisées avec des motifs identiques, mais où la gravure du cuivre a été réalisée chimiquement pour l'une, et où le cuivre a été remplacé par de l'or pour l'autre, montrent des résultats très similaires à ceux présentés ici. Pour ces deux cas, la qualité des images à basse température étant médiocre, aucune information supplémentaire n'a pu en être extraite.

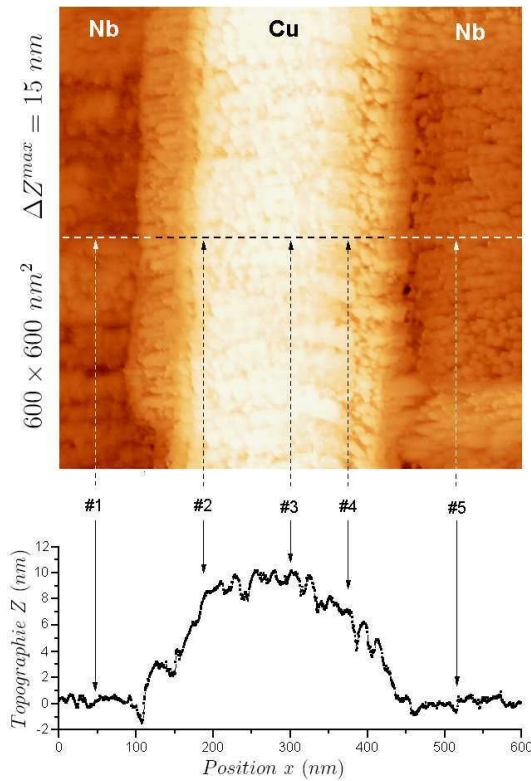


FIG. 4.2 – Haut : Image STM d'une ligne de cuivre sur du niobium. Bas : Profil de l'image selon la ligne en pointillés. (Échantillon ①)

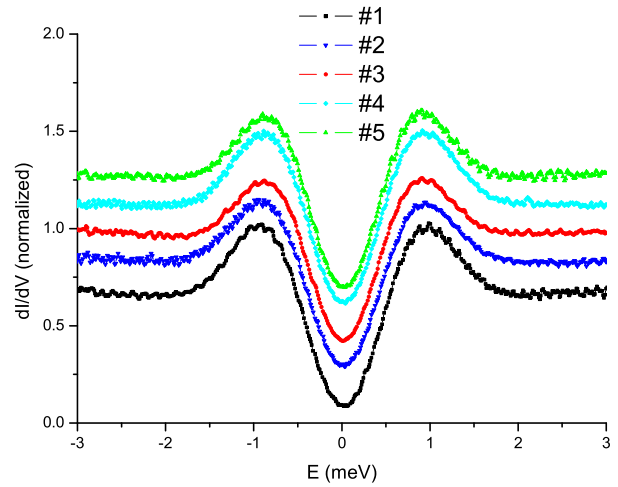


FIG. 4.3 – Spectres de conductance différentielle acquis aux positions indiquées sur la figure 4.5. Chaque spectre présenté ici, décalé pour la lisibilité, correspond à une moyenne de 8 acquisitions.

Les spectres acquis sur le niobium proche de l'interface Cu/Nb (numérotés #1 et #5 sur la figure 4.2) sont très légèrement affaiblis par rapport à ceux acquis dans une zone de niobium relativement éloignée des motifs, comme nous le verrons dans l'exemple qui suit. Bien que peu visible sur l'image, nous pensons qu'un effet de pointe multiple est peut-être à l'origine de ce phénomène. Nous nous sommes ensuite concentrés sur les motifs les

plus petits, ayant la forme d'un disque. Les résultats ne devraient pas être différents de ceux obtenus avec les autres structures car en théorie seule l'épaisseur, identique pour tous, est une grandeur pertinente pour leurs propriétés électroniques. Afin d'améliorer le rapport signal sur bruit, nous avons sélectionné et moyenné un grand nombre de spectres acquis en deux points différents : au milieu du disque de cuivre et au dessus du niobium, dans une zone dégagée de tous motifs. Les résultats pour les deux échantillons sont indiqués sur la figure 4.4. Cette fois-ci, la moyenne des acquisitions fait apparaître de façon très claire de légères différences dans les spectres, autrefois difficiles à observer dans le bruit. Au centre de l'îlot, les pics de conductance des spectres sont plus arrondis que ceux du niobium, la conductance à tension nulle est plus haute et l'écart énergétique entre les pics est réduit. Une telle "fermeture du gap" peut s'expliquer par la présence d'une faible barrière de potentiel à l'interface entre (S) et (N). Celle-ci contribue au confinement des quasi-particules en augmentant leur temps de séjour dans le métal normal (voir section 2.6.3). Par conséquent l'énergie de Thouless et le mini-gap peuvent devenir inférieurs à  $\Delta$ . La barrière de potentiel peut être due à l'imperfection de l'interface S-N ou bien résulter de l'écart entre les vitesses de Fermi du niobium et du cuivre.

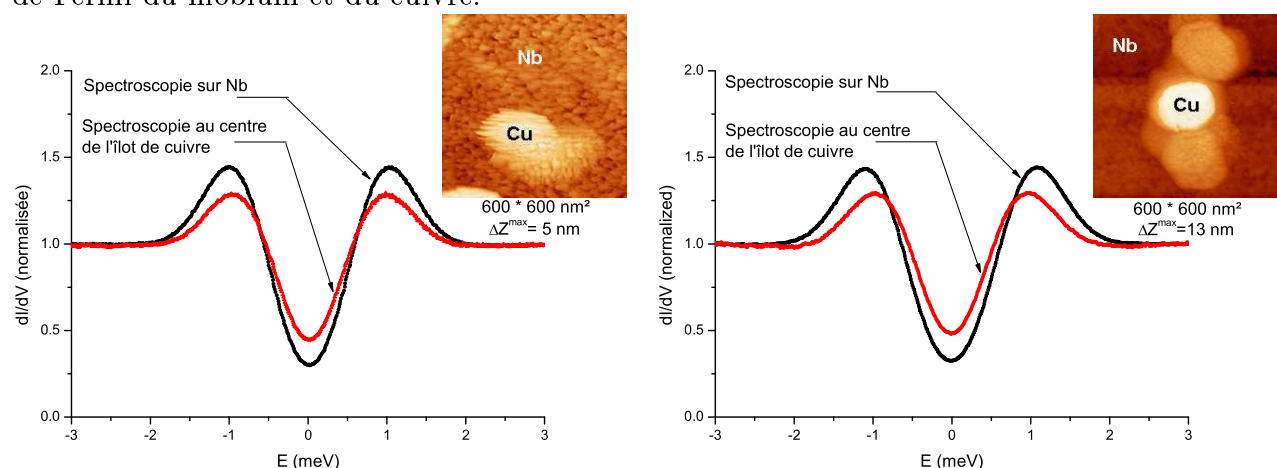


FIG. 4.4 – Gauche : Spectres de conductance différentielle à 1,6 K au centre de l'îlot de cuivre et sur le niobium pour l'échantillon ①. Droite : idem pour l'échantillon ②. Les spectres présentés ont été moyennés sur une cinquantaine d'acquisitions environ. L'image STM en encart montre la structure de cuivre étudiée.

Bien que le libre parcours moyen estimé soit du même ordre de grandeur que l'épaisseur des structures étudiées, le modèle théorique diffusif permet d'expliquer convenablement les différents résultats obtenus à 1,6 K. Dans cette géométrie, nous n'avons jamais eu besoin de faire intervenir les dimensions transverses des motifs. En effet, les conséquences d'un confinement selon ces directions n'auraient été clairement visible qu'en limite balistique, notamment sous la forme d'oscillations ou de pics dans la densité d'états. Ceci confirme donc l'hypothèse de limite diffusive dans ces systèmes. Nous verrons cependant par la suite que la température de 1,6 K à laquelle ont été réalisés ces expériences peut dissimuler certains phénomènes en limitant considérablement la cohérence de phase des paires d'Andreev et la résolution spectrale des acquisitions. Nous avons néanmoins pu constater un fort effet de proximité dans le métal normal, avec toutefois la présence d'une très faible barrière de potentiel à l'interface dont les effets ne deviennent clairement visibles qu'en augmentant fortement le rapport signal sur bruit.

### 4.1.3 Motifs enterrés dans le supraconducteur

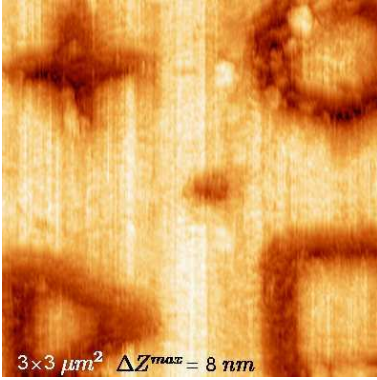


FIG. 4.5 — Motifs en or (zones foncées), enterrés dans une matrice de niobium (zones claires).

Nous avons tenté de reproduire et d'étudier expérimentalement les "billards d'Andreev" étudiés dans le chapitre 2.7. Pour s'affranchir du contour irrégulier des motifs qui impliquerait nécessairement une dynamique chaotique ainsi que pour la (relative) facilité de fabrication des échantillons, nous avons opté pour un système où le supraconducteur entoure complètement la structure de métal normal. De par la réflexion d'Andreev, la dynamique d'un tel îlot métallique est, en première approximation, nécessairement intégrable mais devient chaotique sous l'effet d'un champ magnétique extérieur. Dans un premier temps, l'échantillon a été refroidi à 1,6 K pour essayer de rapidement détecter les éventuels problèmes se manifestant à basse température<sup>1</sup>. La figure 4.5

montre une image STM des motifs : la pointe du microscope s'étant émoussée lors de la descente en température, l'image est dégradée mais les structures sont nettement reconnaissables, avec peu de défauts. Les zones d'or apparaissent en dessous du niveau du niobium (voir section 3.3).

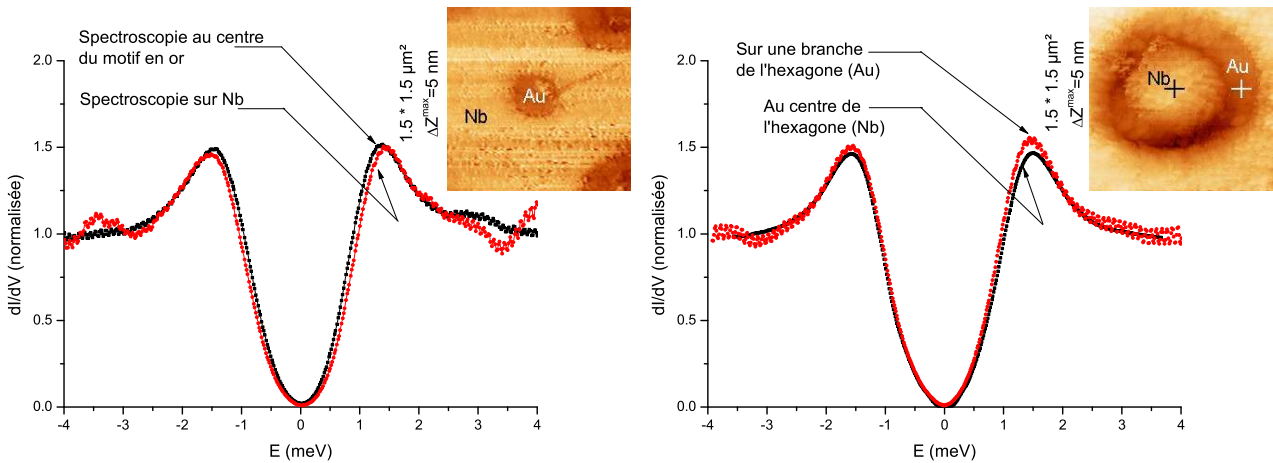


FIG. 4.6 — Gauche : Spectres de conductance différentielle mesurés au centre du petit îlot d'or et sur le niobium à champ magnétique nul. Droite : idem pour une structure en forme "d'hexagone", les croix dessinées dans l'image en encart représentent l'endroit de la mesure.

De la même manière que précédemment, nous avons caractérisé ces structures en mesurant leur densité d'états locale en différents endroits. Des résultats typiques, à 1,6 K, sont reportés sur la figure 4.6. Dans tous les cas, les spectres correspondant aux motifs d'or et au supraconducteur se superposent quasi-parfaitement, quelque soit la forme des structures et l'endroit de la mesure. De fortes propriétés supraconductrices sont présentes partout dans le métal normal, même si à 1,6 K la longueur typique de l'effet de proximité est un peu inférieure à la taille des motifs. Ces propriétés ont été reproduites au cours d'une seconde expérience réalisée dans le réfrigérateur à dilution, où la résolution (température

<sup>1</sup>L'imagerie STM à basse température est une bonne façon de juger la qualité de surface des échantillons : si cette dernière est dégradée ou polluée, les défauts se manifestent généralement sous la forme de zones isolantes qui sont responsables d'une mauvaise qualité d'image à basse température

électronique) atteint  $200 \text{ mK}^2$ . Les résultats sont reportés sur la figure 4.7, où l'on reconnaît dans l'encart un motif ayant la forme d'un petit disque sur lequel les mesures spectroscopiques ont été réalisées ainsi qu'un triangle (dont on ne voit que la pointe) en haut à gauche.

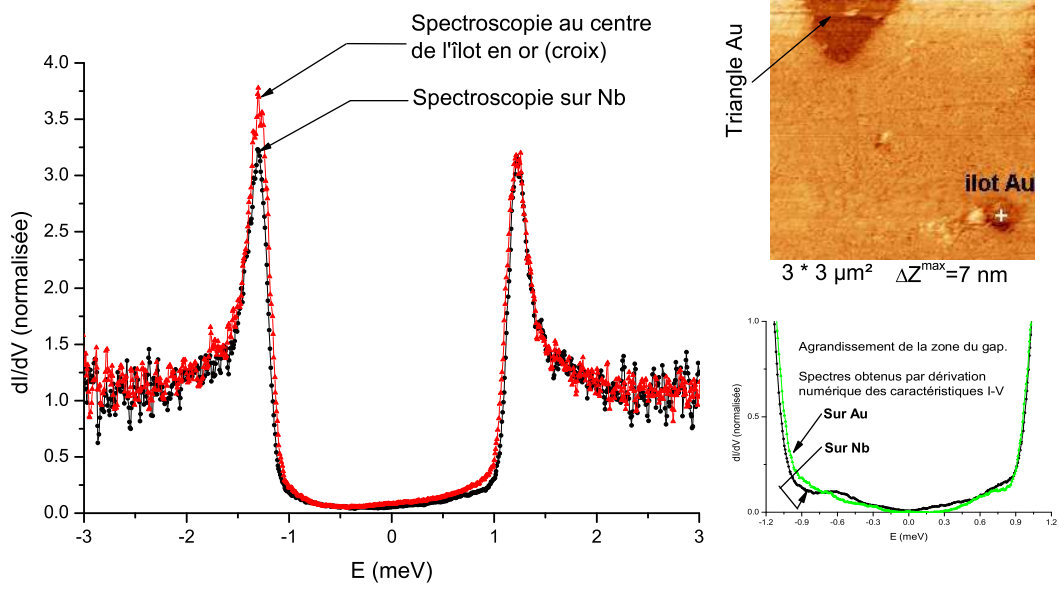


FIG. 4.7 – Spectres de conductance différentielle au centre de l'îlot en or et sur le supraconducteur à  $100 \text{ mK}$  à champ magnétique nul. Dans le graphique principal, la conductance non-nulle et asymétrique pour  $E < \Delta$  est probablement un léger artefact de mesure (méthode "lock-in"). L'encart en bas à droite est un agrandissement de la partie  $E < \Delta$  obtenue par dérivation numérique des courbes I-V. Ici, la densité d'états semble s'annuler exactement. L'ajustement théorique à partir d'une densité d'états BCS donne  $\Delta = 1,22 \text{ meV}$ .

L'énergie de Thouless calculée en limite diffusive est d'environ  $0,3 \text{ meV}$  en prenant une dimension caractéristique de  $L_{sys} = 200 \text{ nm}$  (diamètre de l'îlot). Le système métallique étant de taille finie ( $L_T > L_{sys}$ ), nous nous attendons à observer un mini-gap, relié à l'énergie de Thouless, de l'ordre de  $0,1 \text{ meV}$  dans ces structures (Eq. 2.28). Le résultat présenté ci-dessus semble incompatible avec nos observations, où les spectres acquis sur niobium et sur le motif en or sont quasiment indiscernables. Néanmoins, malgré de nombreuses précautions, le bruit important dans les mesures au cours de cette campagne d'acquisition a rendu très difficile la comparaison entre les spectres ainsi que leur interprétation. Signalons enfin la présence sur l'image d'une petite proéminence à gauche du motif, attribuée à un résidu de résine, qui a pu éventuellement perturber nos mesures.

<sup>2</sup>Cette température est estimée en ajustant les spectres supraconducteurs à partir de la relation 1.3 et d'une densité d'états BCS.

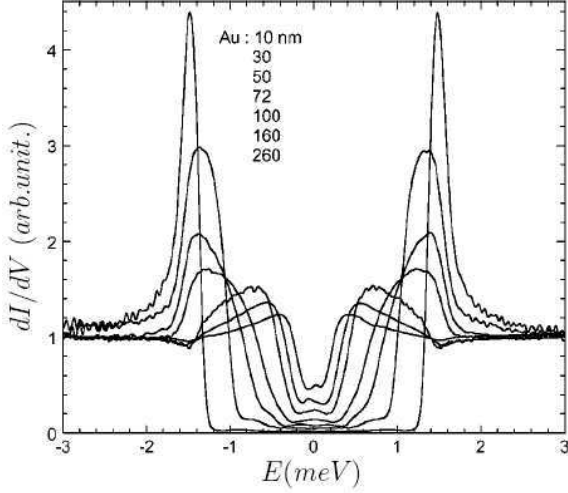


FIG. 4.8 — Densité d'états d'une bi-couche [S-N] pour plusieurs épaisseurs du métal normal. D'après [78].

à celle prédite à partir d'un modèle diffusif 1D. La différence flagrante de ces résultats par rapport à ceux que nous obtenons peut provenir de la différence de géométrie des échantillons. En effet, dans le cas décrit ci-dessus, 200 nm de métal normal sépare l'interface S-N de la pointe du STM et les trajectoires diffusives parallèles au film ne contribuent pas à l'effet de proximité. Dans le cas du motif que nous avons étudié, son épaisseur de seulement 20 nm guide nécessairement toutes les trajectoires vers l'interface transverse S-N, renforçant ainsi l'effet de proximité. De plus, en considérant l'équation d'Usadel 2.23 en symétrie polaire (2D), mieux adaptée à la géométrie de la structure, le Laplacien  $\nabla^2$  s'écrit sous la forme  $\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}$  où le deuxième terme peut être dominant et responsable de la présence d'un effet de proximité sur de plus longues distances par rapport au cas à une dimension. Tout se passe comme si la densité d'états était sondée très proche de l'interface, où les propriétés supraconductrices sont encore très fortes.

En limite diffusive, le mini-gap est présent ou non en fonction de la taille finie ou infinie du métal normal en contact avec le supraconducteur alors qu'en limite balistique, sa présence est régit par la dynamique chaotique ou intégrable des structures métalliques. Comme nous le verrons dans la section suivante, l'observation de pics dans la densité d'états acquise pour le motif en forme de triangle laisse supposer que certaines propriétés du système peuvent être étudiées en limite balistique. Si tel est le cas, pour le petit motif en forme de disque, l'indiscernabilité de ses propriétés spectrales avec celles du niobium seul ne peuvent être expliquées qu'en supposant une dynamique totalement chaotique. En effet, le mini-gap dans ce cas est donné par  $E_{mg} \sim 0,6 \times \frac{\hbar v_F}{2L_{Th}}$  et pour  $L_{Th} = 200$  nm, nous obtenons  $E_{mg} = 2,3$  meV. Comme celui-ci est supérieur au gap du supraconducteur ( $\Delta = 1,22$  meV), il nous est donc impossible de le distinguer de  $\Delta$ .

L'hypothèse d'un milieu balistique se heurte toutefois à une sérieuse contradiction : elle implique que le libre parcours moyen soit supérieur ou égal aux dimensions du billard, or ceci n'est clairement pas le cas pour le motif étudié ( $\ell_m = 22$  nm et  $L_{sys} = 200$  nm). Toutefois nous verrons, toujours dans la section suivante, que des effets balistiques impliquant l'existence de trajectoires longues de plusieurs microns ont pu être observés dans un matériau (NbN) où le libre parcours moyen n'est que de quelques nanomètres. Ainsi la condition  $L_{sys} < \ell_m$  ne constitue peut être pas une limitation stricte pour la réalisation des billards.



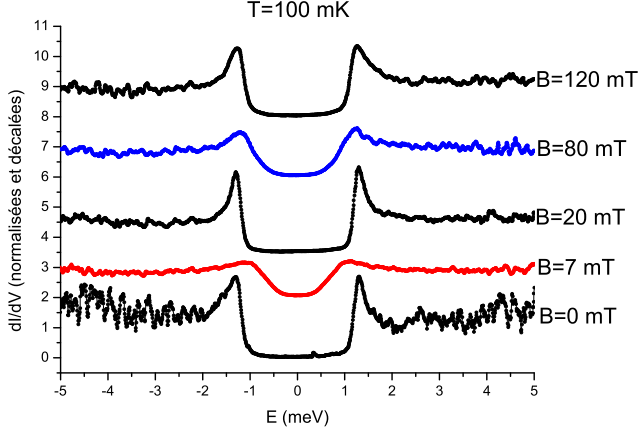


FIG. 4.9 – Spectres acquis sur le motif d'or triangulaire pour différentes valeurs de champ magnétique. Pour la visibilité, les spectres ont été décalés.

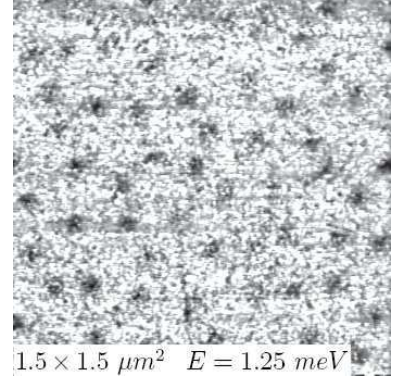


FIG. 4.10 – visualisation des vortex, sur une zone de niobium à côté des motifs (image spectroscopique STM).

Nous avons tenté d'observer les changements qu'implique la présence d'un champ magnétique extérieur, en particulier la disparition ou non des phénomènes liés aux propriétés intégrables des billards d'Andreev. Sans modifier la position latérale de la pointe du STM au milieu du motif triangulaire, nous avons enregistré plusieurs spectres au cours de la montée du champ magnétique, atteignant une valeur maximale de  $250 \text{ mT}$ . Globalement les spectres restent tous identiques à celui acquis en champ nul, sauf pour deux valeurs particulières du champ,  $\sim 7 \text{ mT}$  et  $\sim 80 \text{ mT}$ , où les propriétés spectrales sont affaiblies (Fig. 4.9). Nous attribuons cet effet à la présence d'un vortex, qui serait piégé à proximité de la pointe du STM pour ces deux valeurs de champ. Cet argument s'appuie sur le fait que nous avons effectivement observé la présence de vortex dans le supraconducteur (Fig. 4.10). Par manque de temps, nous n'avons pas pu hélas enregistrer les spectres en différents endroits sous champ magnétique. Cette étude demeure évidemment une priorité pour les futures expériences.

## 4.2 États résonants

Levi *et. al.* [79] ont observé des singularités à  $4,2 \text{ K}$  dans la densité d'états de systèmes composés de métaux supraconducteurs et normaux. Certaines de ces structures, visibles pour  $\epsilon > \Delta$  ont été attribuées à des *oscillations de Tomash* liées à l'épaisseur finie d'une couche supraconductrice (NbTi,  $d_S = 500 \text{ nm}$ ) prise en sandwich par un métal normal (Cu) et par un autre supraconducteur (Nb). D'autres, observées pour  $\epsilon < \Delta$  dans un système où la couche de métal normal (Cu,  $d_N = 30 \text{ nm}$ ) est entourée latéralement par un supraconducteur (NbTi), semblent correspondre à des états liés de De-Gennes  $S^t$ James. Théoriquement, ces états résonants ne peuvent être visibles que lorsqu'il existe des trajectoires balistiques pour les électrons rebondissant sur les surfaces ou interfaces formées par les différentes couches métalliques. Dans ce cas toutefois, ils ont été observés alors que le libre parcours moyen est inférieur aux dimensions du système. Cette constatation tend à montrer que des réminiscences d'effets balistiques pourraient être présentes dans les systèmes diffusifs. Selon les auteurs, le maintien de la cohérence de phase des particules se déplaçant entre les interfaces pourrait être une condition suffisante pour l'observation d'effets balistiques.



Les propriétés spectrales du motif en triangle mentionné ci-dessus se sont avérées très intéressantes. Les résultats sont présentés sur les figures 4.11 et 4.12. Nous avons automatiquement acquis plusieurs spectres le long d'une ligne (dessinée en pointillés longs) franchissant la pointe du triangle (repérée par les lignes en pointillés courts). En dehors de la zone du motif, les spectres correspondent tous à celui du niobium seul (#1 et #6). A l'intérieur du triangle, la forme globale des spectres varie plus ou moins, mais une grande majorité d'entre eux présentent des particularités nettement visibles et sont comparables à l'un ou l'autre des spectres référencés #2 et #5. Bien que le spectre #5 semble avoir été acquis en dehors de la zone du triangle, ses propriétés sont similaires à ceux acquis à l'intérieur. Nous pensons qu'il existe un petit décalage systématique entre la position des spectres reportée sur l'image et l'endroit où ils ont été réellement acquis. Certains spectres, tels que ceux référencés #3 et #4 présentent des petits pics symétriques pour des énergies inférieures à  $\Delta$ . Ceux-ci n'apparaissent qu'à l'intérieur de la structure d'or, et ont été visibles pour plusieurs spectres acquis consécutivement au même endroit.

Ormis l'existence de ces pics, que nous analyserons dans le prochain paragraphe, la forme globale de la densité d'états pour ce billard triangulaire peut s'expliquer grâce à une dynamique ayant des propriétés mixtes, c'est à dire à la fois intégrables et chaotiques. Ainsi nous observons différentes formes de spectres selon l'endroit de la mesure. La présence d'états dans le gap aux énergies proches de  $\Delta$  (indiquée par les flèches dans les graphiques #2 et #5) implique l'existence de trajectoires longues restant cohérentes. La mixité de la dynamique du billard peut provenir d'une interface S-N non parfaitement transparente, ou bien de sa composition granulaire pouvant affecter ses propriétés purement intégrables. Une autre interprétation possible peut aussi être invoquée en se rappelant que la longueur sur laquelle les paires d'Andreev restent cohérentes n'est pas infinie (sauf à énergie nulle). Ainsi, en fonction de l'énergie des paires, celles-ci finiront par se décorrélérer plus ou moins rapidement après plusieurs rebonds. En tenant compte de cet effet, un billard complètement intégrable ne peut exister en toute rigueur et prend nécessairement un caractère mixte.

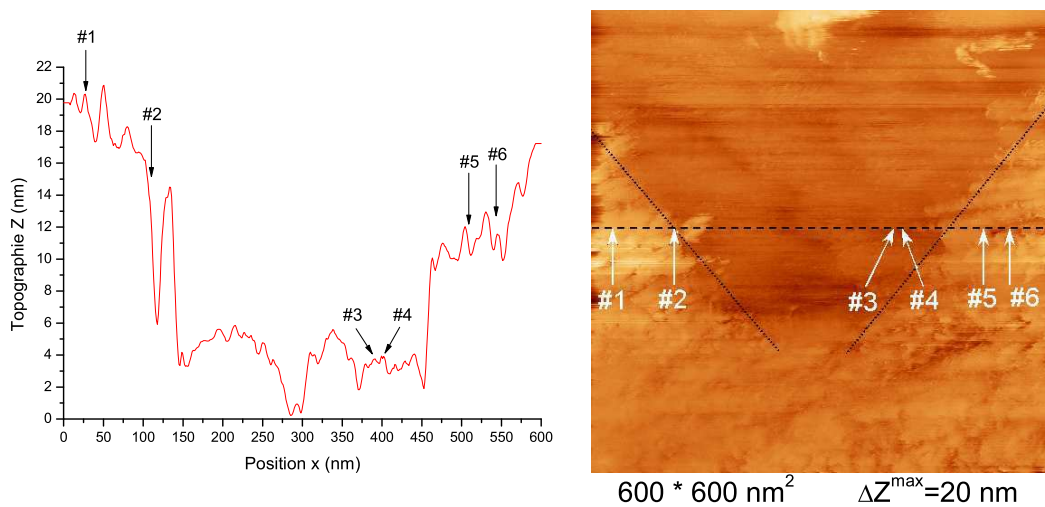


FIG. 4.11 – Image STM de la pointe du triangle à 100  $mK$  et profil extrait selon la ligne en pointillés longs. Comme les acquisitions spectroscopiques n'ont pas été acquises simultanément avec l'image et le profil, les véritables points de mesure sont certainement décalés par rapport aux flèches indiquant l'emplacement *calculé* des spectres présentés sur la figure 4.12.

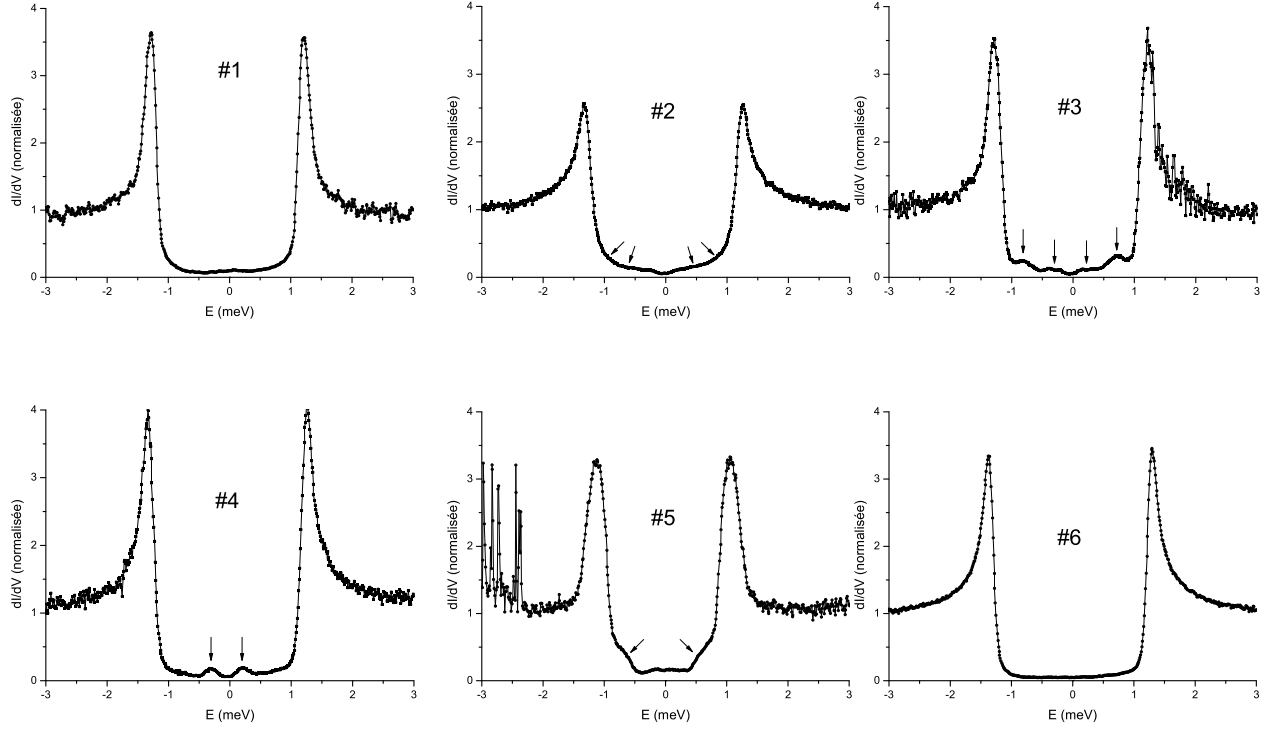


FIG. 4.12 – Spectres correspondant au profil et à l'image 4.11. Les flèches montrent la présence de singularités dans la densité d'états.

Au cours d'une autre expérience, nous avons sondé la densité d'états d'un motif d'or ayant la forme d'un carré évidé enterré dans une matrice de niobium. Ce système peut être modélisé par une jonction planeaire [Nb-Au-Nb] où l'épaisseur d'or varie entre  $200\text{ nm}$  (dimension transverse minimale des côtés du carré) et  $1\text{ }\mu\text{m}$  environ (longueur d'un côté). Les images STM, relativement claires au début de l'expérience (Fig. 4.13), se sont rapidement dégradées au cours du temps, nous empêchant de déterminer exactement la position relative entre la pointe et les structures d'or lors des acquisitions spectroscopiques. Un changement de géométrie de l'apex de la pointe ou la présence d'une salissure peuvent être à l'origine de cet effet, que nous n'avons hélas pas pu corriger *in situ*. Toutefois, nous n'avons observé aucune dégradation des mesures spectroscopiques réalisées, dont une grande majorité ressemble au spectre de la figure 4.14. L'ajustement de la courbe avec une densité d'états BCS permet d'extraire le gap ( $\Delta = 1,17\text{ meV}$ ) et la température effective des électrons ( $T = 300\text{ mK}$ ), avec un coefficient de Dynes très faible ( $\Gamma = 0,02\text{ meV}$ ).

De manière analogue au cas du motif triangulaire, nous avons observé au cours de cette expérience des spectres présentant plusieurs singularités dans la densité d'états, sous la forme de "pics" très prononcés. Bien que nous sommes incapables cette fois-ci de relier leur présence à la topographie, leur fréquence d'apparition non-négligeable permet de les étudier plus en détails. En contre partie, ceux-ci demeurent très furtifs et peu reproductibles : en effet plusieurs spectres acquis consécutivement au même endroit seront quasiment tous différents entre eux ; le nombre de pics, leur amplitude et leur position énergétique pouvant beaucoup varier selon les spectres. Il est important de noter qu'entre chaque acquisition spectrale, d'une durée comprise entre  $5\text{ s}$  et  $10\text{ s}$  pendant laquelle la pointe reste strictement immobile, la boucle de contre-réaction du STM est ré-activée et peut modifier légèrement les conditions tunnel d'un spectre à l'autre.

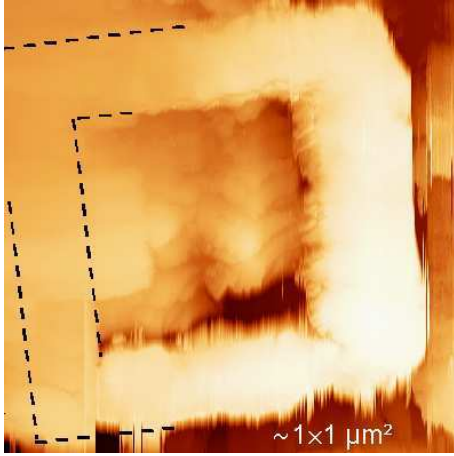


FIG. 4.13 – Image STM réalisée à 100  $mK$ . Les mauvaises conditions d'imagerie ne permettent pas d'observer entièrement la structure d'or de type "carré". Les lignes en pointillés ont été rajoutées en imaginant le motif entier.

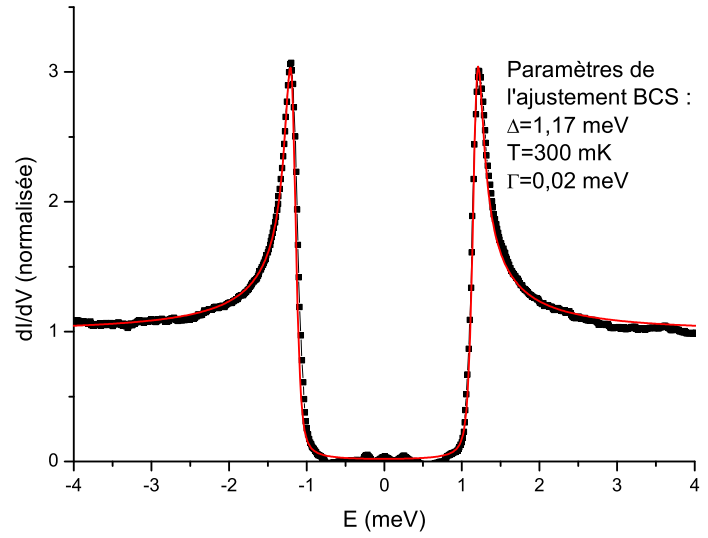


FIG. 4.14 – Conductance différentielle obtenue sur le niobium. L'ajustement théorique BCS permet de déterminer la température effective des électrons : 300  $mK$

Cette hypothèse permet d'expliquer en partie la grande dispersion des résultats, en admettant que l'observation des pics est sensible à des variations infimes de position et de conditions tunnel, que nous contrôlons peu étant donné les images STM médiocres obtenues. Dans la très grande majorité des cas, la position énergétique des pics est symétrique par rapport au niveau de Fermi, mais pas toujours leur amplitude. Nous pensons que les quelques spectres observés présentant un nombre impair de pics sont dus à un changement des conditions tunnel lors de l'acquisition et sont ainsi dépourvus de sens physique. Statistiquement, les pics sont surtout présents à des énergies inférieures au gap tandis que très peu de structures similaires ont été observées pour  $\epsilon > \Delta$ .

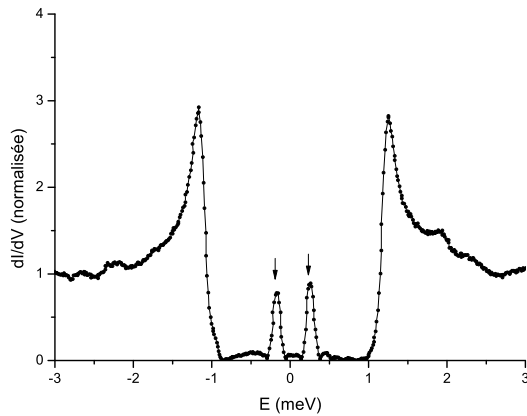


FIG. 4.15 – Exemple de spectre présentant deux singularités, d'amplitude moyenne, à l'intérieur du gap.

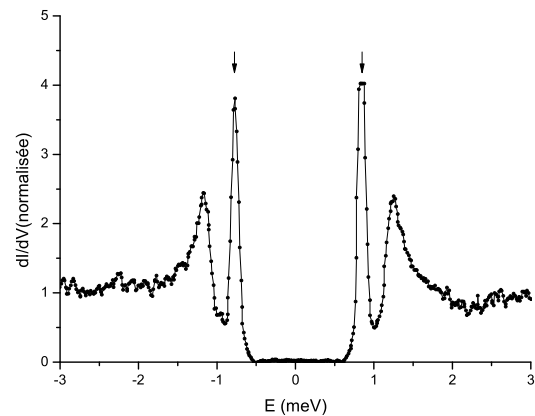


FIG. 4.16 – L'amplitude des pics peut être plus forte que ceux liés à la supraconductivité à  $E \approx \pm\Delta$ .

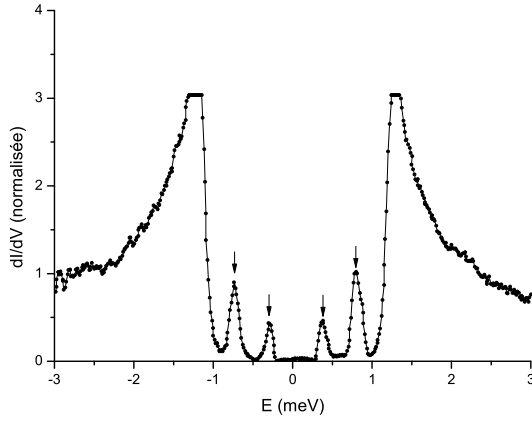


FIG. 4.17 – Quelques fois, il est possible d'observer plusieurs pics dans un même spectre. Généralement, ils sont symétriques par rapport au niveau de Fermi ( $E = 0$ ).

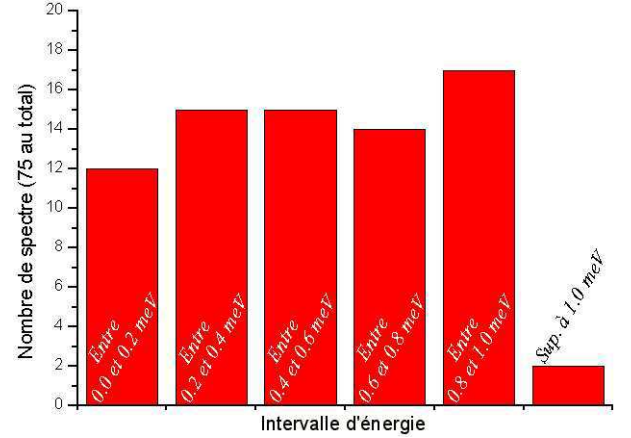


FIG. 4.18 – Diagramme représentant le nombre de spectre (75 au total) en fonction de la plage d'énergie pour laquelle les résonances ont été observées.

Enfin, il est essentiel de remarquer que seulement très peu de spectres montrant de tels pics ont été observés à 1,6 K. L'apparition de ces effets seulement à très basse température suggère qu'ils sont certainement liés aux propriétés de cohérence de phase des particules [80].

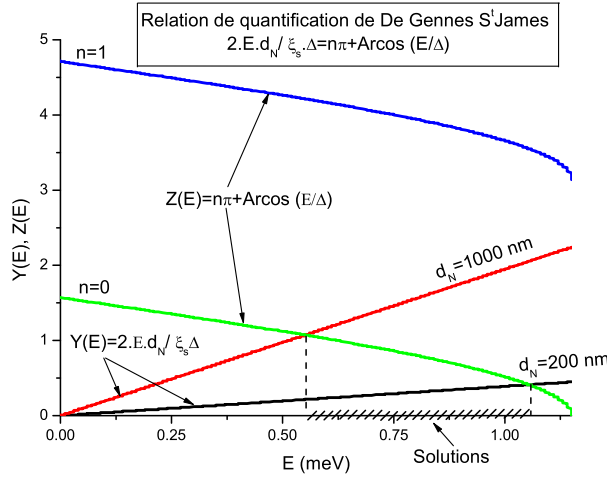


FIG. 4.19 – Position énergétique des états résonants selon de l'équation de De Gennes S<sup>t</sup> James, pour  $200 \text{ nm} < d_N < 1000 \text{ nm}$  et  $\Delta = 1,17 \text{ meV}$ .

La position énergétique des pics est obtenue lorsque  $Y(E, d_N) = Z(E, n)$ . En admettant une propagation balistique selon les dimensions typiques du motif, ces pics ne seraient visibles que dans un intervalle d'énergie compris entre 0,6 meV et 1,1 meV environ. Expérimentalement, alors que très peu de pics sont observés au delà de  $E = 1,17 \text{ meV}$ , ils peuvent être présents jusqu'aux énergies les plus faibles, impliquant l'existence de trajectoires très longues ( $d_N \sim 3,6 \mu\text{m}$  par exemple pour ceux de la figure 4.15). Celles-ci ne seraient pas impossibles en imaginant des chemins non rectilignes du fait de la structure granulaire des motifs (Fig. 4.20).

Il est naturel de penser que ces pics correspondent à des états résonants de De Gennes S<sup>t</sup> James liés au confinement des quasi-particules dans les structures d'or. La figure 4.19 présente une manière de déterminer graphiquement la position énergétique des pics de résonance dans la densité d'états associée à une trajectoire de longueur  $d_N$  et un indice  $n$ . Les droites  $Y(E, d_N)$  (pour  $d_N = 200 \text{ nm}$  et  $d_N = 1000 \text{ nm}$  correspondant aux dimensions caractéristiques du motif) représentent le terme de gauche de la relation 2.15 ré-écrite dans l'encart de la figure 4.19 pour le cas unidimensionnel ( $\theta = 0$ ), tandis que les courbes  $Z(E, n)$  (dessinées pour  $n = 0$  et  $n = 1$ ) représentent le terme de

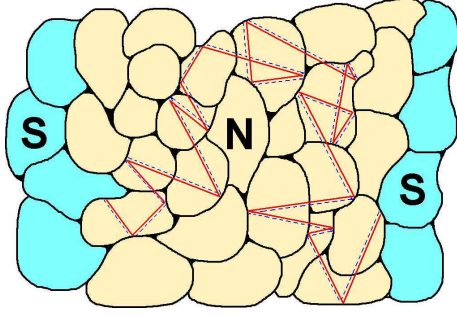


FIG. 4.20 – Certaines trajectoires des paires d'Andreev, repliées sur elles-mêmes et ainsi beaucoup plus longues que les dimensions caractéristiques du système métallique normal peuvent exister en prenant en compte la morphologie granulaire des motifs.

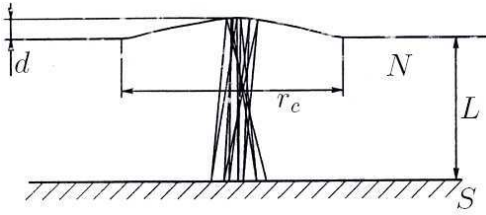


FIG. 4.21 – Phénomène de localisation géométrique des paires d'Andreev. D'après [81].

Pour  $\epsilon \ll \Delta$ , la différence d'angle est petite et peut être estimée à travers la relation  $\frac{\sin(\theta_i)}{\sin(\theta_r)} = -\left(1 \pm \frac{\epsilon}{\epsilon_F}\right)$ . Ainsi, après plusieurs réflexions, particules et trous ont peu de chance de revenir exactement à leur point de départ pour y interférer. Ce phénomène a tendance à supprimer (ou à atténuer) l'existence des états liés d'Andreev. Toutefois, la rugosité des surfaces ou interfaces peuvent re-localiser les trajectoires par un effet "lentille", comme le montre la figure 4.21 où la rugosité est modélisée par une courbure de la surface. En présence de désordre, ce phénomène de focalisation sélectionne naturellement certaines trajectoires. Il pourrait expliquer d'une part la présence de seulement quelques pics dans la densité d'états et d'autre part la très grande sensibilité des mesures à la position de la pointe du STM. Deux conditions doivent toutefois être vérifiées pour que la focalisation ait lieu : la première, d'ordre géométrique, impose que  $L > R$  (où  $R$  est le rayon de courbure) et la seconde, d'origine quantique, implique que les effets de diffraction quantique soient négligeables. En d'autres termes, la rugosité des surfaces ou interfaces ne doit être ni trop douce, ni trop forte : typiquement  $d$  doit être compris entre 10 Å et 100 Å. Nous pensons que les grains du matériau sont susceptibles de satisfaire cette condition.

Rappelons aussi que la pointe du STM constitue une sonde locale. Les mesures spectroscopiques que nous effectuons ne révèlent que les propriétés spectrales du système en un point de faible extension spatiale. Au contraire, beaucoup de travaux théoriques s'attachent à décrire la densité d'états intégrée sur tout le système (Densité d'états en dents de scie de De-Gennes  $S^t$ James par exemple). De ce fait, l'utilisation d'une sonde locale implique nécessairement une sélection parmi toutes les trajectoires électroniques possibles dans le système. Cette constatation permettrait aussi d'expliquer pourquoi nous n'observons jamais la présence d'un continuum d'états dans le gap, mais plutôt quelques pics bien définis.

La plupart des spectres ne possèdent que deux singularités (Fig. 4.15), quelquefois quatre (Fig. 4.17) et très rarement six. Dans ce dernier cas toutefois, nous disposons de trois points à reporter dans un graphique montrant leur position énergétique en fonction d'un indice  $n$ . En utilisant le modèle de De-Gennes  $S^t$ James, nous avons estimé  $d_N$  de manière

à ce que les points théoriques restent dans les barres d'erreur des points expérimentaux :  $4150 \text{ nm} < d_N < 4450 \text{ nm}$  pour le graphique du haut et  $4050 \text{ nm} < d_N < 4300 \text{ nm}$  pour le graphique du bas de la figure 4.22. Ces derniers suivent relativement la même évolution indiquant que l'origine des pics est compatible avec les états de De Gennes  $S^t$ James, mais pour des trajectoires associées mal connues.

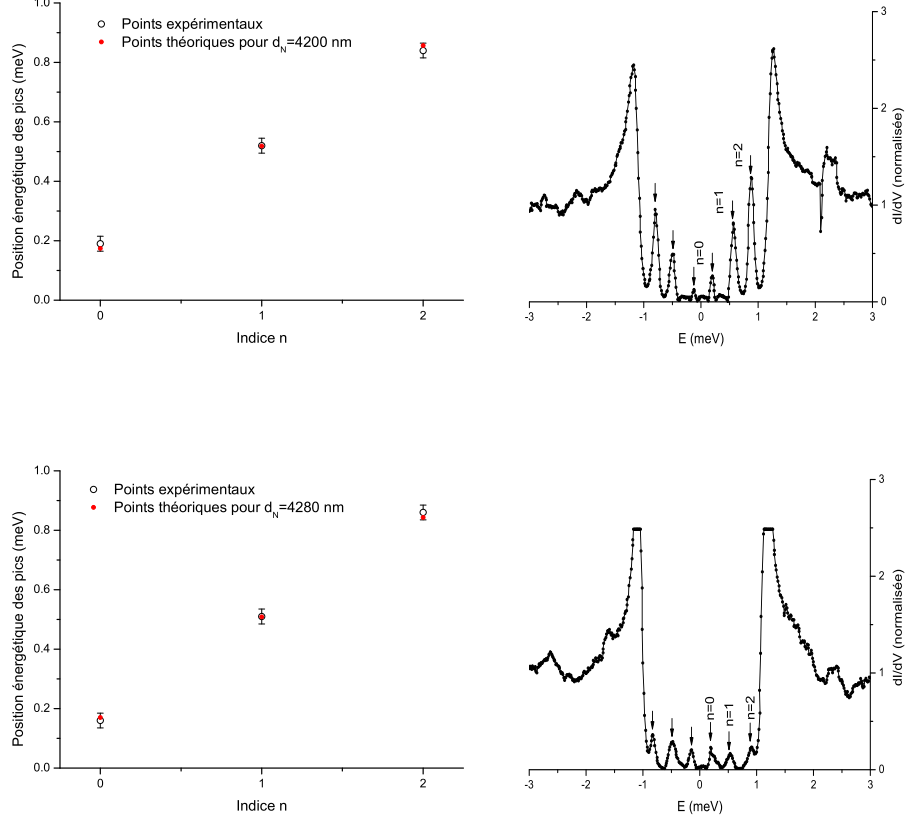


FIG. 4.22 – Comparaison entre les prédictions du modèle de De-Gennes  $S^t$ James et les résultats expérimentaux pour deux spectres possédant six singularités.

Des pics de la densité d'états similaires ont aussi été observés lors d'expériences à  $100 \text{ mK}$  destinées à la caractérisation du nitrure de niobium (voir section 3.1.2), sur un film de  $250 \text{ \AA}$  recouvert par une très mince épaisseur d'isolant ( $AlN$ ) d'environ  $15 \text{ \AA}$  pour éviter l'oxydation naturelle. Le dépôt a eu lieu par épitaxie à  $600^\circ C$  sur un substrat d' $Al_2O_3$  de phase cubique (polie selon l'orientation (100)). Dans de telles conditions, le NbN croit selon une structure cubique, mais tend à reprendre sa phase hexagonale (hcp), la plus stable thermodynamiquement, lorsque l'épaisseur de la couche approche  $250 \text{ \AA}$ . Les deux phases n'ont pas les mêmes propriétés électroniques : le NbN cubique devient supraconducteur en dessous de  $16 \text{ K}$  ( $\Delta \sim 2,4 \text{ meV}$ ), tandis que le NbN hexagonal est encore normal à  $4,2 \text{ K}$ , température la plus basse à laquelle les mesures ont été réalisées. Il est probable que le film étudié, ayant une épaisseur critique, possède en surface les deux phases du NbN. Ce matériau possédant des propriétés supraconductrices très inhomogènes<sup>3</sup>, il peut être le

<sup>3</sup>Ce matériau est très semblable au nitrure de titane (TiN) étudié en détail dans les chapitre 6 et 7. En

siège de systèmes [S-N-S] ou [S-S'-S] naturels dans lesquels ont lieu des effets de résonance. Malheureusement, la mauvaise qualité des images STM à basse température dû à la présence de la couche d'*AlN* ne permet pas, une fois de plus, de corrélérer ces effets avec la topographie de l'échantillon. La figure 4.23 montre deux exemples d'états résonants obtenus sur NbN. En estimant la vitesse de Fermi du NbN à environ  $4.10^5 \text{ m.s}^{-1}$ , ils correspondraient à la présence d'une zone normale de taille  $d_N = 100 \text{ nm}$ ,  $d_N = 410 \text{ nm}$  pour des indices  $n=0,1$  respectivement (spectre de gauche) et  $d_N = 490 \text{ nm}$  ou  $d_N = 1580 \text{ nm}$  pour  $n=0,1$  respectivement (spectre de droite). Il se peut en effet que les pics nettement visibles ne correspondent pas nécessairement à ceux de l'indice  $n = 0$  mais plutôt à 1. Dans ce cas les états pour  $n = 2$  seraient masqués par les pics BCS à  $\Delta$ . On peut en effet deviner un enflement possible des pics sur la figure 4.23.

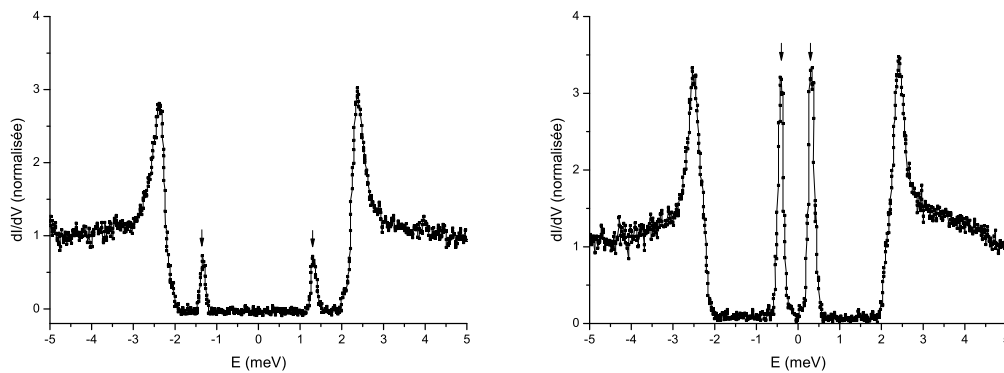


FIG. 4.23 – Pics de résonances obtenus sur du nitrure de niobium à  $100 \text{ mK}$ .

Une autre interprétation, non liée à la réflexion d'Andreev, peut aussi être avancée. L'impossibilité d'obtenir une bonne qualité d'image STM lorsque les "pics" sont présents et fréquents laisse supposer que ces effets proviennent d'une mauvaise jonction tunnel entre la pointe et l'échantillon. Par exemple la présence d'une impureté accrochée au bout de la pointe pourrait être responsable de leur apparition lorsque celle-ci est excitée à sa fréquence propre de résonance correspondant à des valeurs discrètes de la tension tunnel. Néanmoins si tel était le cas, quelques pics auraient aussi dû être observés à  $1,6 \text{ K}$  ainsi que pour des énergies bien supérieures à  $\Delta$ , ce qui n'a jamais été le cas au cours de cette thèse.

### 4.3 Synthèse et perspectives

Le refroidissement des structures lithographiées nous ont permis, dans un premier temps, de tester la compatibilité de la méthode de fabrication des échantillons avec l'utilisation d'un STM cryogénique et de mieux appréhender les différents problèmes techniques sous-jacents. L'étude réalisée à  $1,6 \text{ K}$  nous a aussi permis d'extraire quelques propriétés de l'effet de proximité dans les nano-structures métalliques, tantôt en accord avec les prédictions théoriques, tantôt inexplicables de façon simple. Bien évidemment, d'autres études complémentaires devront être menées sur ces systèmes, en améliorant notamment la forme des pointes du

---

dessous de  $T_c$ , des zones supraconductrices, métalliques et quelquefois isolantes ont été observées avec le microscope à effet tunnel.

STM de manière à ne plus être gêné par des effets de dédoublement des images, surtout si l'on envisage d'augmenter l'épaisseur des motifs. Un important travail devra donc porter sur la réalisation et l'utilisation de pointes formées artificiellement, avec la technique d'électro-érosion présentée dans la section 1.3.3 par exemple. L'observation de ces systèmes à plus basse température est également fortement souhaitée pour gagner en résolution énergétique.

L'amélioration de la qualité des échantillons est aussi un domaine sur lequel beaucoup d'effort restent à faire. Bien que la technique de litho-gravure semble permettre l'imagerie STM, la propreté de surface des échantillons ainsi fabriqués n'est pas encore complètement maîtrisée. L'absence d'impuretés est pourtant une condition nécessaire au bon fonctionnement du STM afin de ne pas altérer les résultats. D'autres projets de fabrication sont actuellement à l'étude en utilisant par exemple la technique de planarisation ou le dépôt par évaporation sous angle, qui devraient permettre de nous affranchir de certains des problèmes rencontrés. Parallèlement à ces travaux, il est aussi envisagé d'améliorer la qualité des matériaux utilisés, en particulier afin d'augmenter au maximum le libre parcours moyen des électrons dans les structures de métal normal pour sonder les effets balistiques. Ceci implique, par exemple, de déposer les métaux par épitaxie à quelques centaines de degrés Celsius ou bien de recuire les échantillons. De tels procédés devront évidemment être compatibles avec les éventuelles techniques de lithographie utilisées.

La propriétés spectrales particulières et l'origine exacte des pics de la densité d'états observés sur les échantillons où les motifs sont enterrés dans le supraconducteur nécessitent une étude plus approfondie. Certaines observations sont favorables à l'hypothèse d'états liés de De Gennes S<sup>t</sup>James :

- Les pics de résonance sont symétriques par rapport au niveau de Fermi.
- La position énergétique des pics est inférieure au gap (dans la très grande majorité des cas).
- L'espacement énergétique entre les pics présents sur un même spectre est conforme aux prévisions du modèle de De Gennes S<sup>t</sup>James.
- Les pics ne sont observés seulement qu'à très basse température.

Par contre, d'autres n'ont pas encore d'explications incontestables :

- La longueur apparente  $d_N$  des trajectoires à considérer est très grande.
- Généralement, l'observation des pics est très furtive car ils disparaissent lors d'une acquisition suivante.
- Pour une grande majorité d'entre eux, les spectres ne sont pas reproductibles.
- Lorsque les pics sont fréquemment observables, les images STM sont de mauvaise qualité.

Dans un premier temps, il est nécessaire de pouvoir stabiliser les conditions tunnel lorsque de tels phénomènes sont observés. Cet aspect implique, entre autre, la modification des routines d'acquisition spectroscopique (pour éviter par exemple que le mode "régulation" ne s'enclenche entre deux acquisitions spectrales) et une meilleure immunité du système au bruit d'origine mécanique et électrique. Une autre alternative, moins précise, consiste à continuer d'étudier ces pics de manière statistique. L'application d'un champ magnétique extérieur ou l'étude de ces pics en fonction de la température permettraient bien évidemment d'obtenir de nombreux renseignements supplémentaires.





## Chapitre 5

# Transition Supraconducteur-Isolant

Au cours de cette thèse, nous nous sommes aussi intéressés à la transition supraconducteur-isolant (T.S.I.) observée préalablement par des mesures de transport sur des échantillons de nitrure de titane (TiN). Nous avons saisi l'opportunité d'étudier d'avantage cette transition grâce à des mesures très locales effectuées avec le microscope à effet tunnel. La robustesse de la supraconductivité pour ces films minces, protégés par une fine couche d'oxyde natif, était très bien adaptée à de telles mesures. L'objectif de ce chapitre est avant tout d'introduire les notions fondamentales reliées à la transition supraconducteur-isolant ainsi que les résultats expérimentaux remarquables ayant donné naissance à cette physique.

Après avoir présenté le contexte général de la T.S.I., Nous verrons quelles sont ses propriétés en fonction du type d'échantillon, c'est à dire entre les films minces désordonnés homogènes ou les films granulaires. Puis nous terminerons par une courte discussion sur l'existence possible d'une phase métallique juste au niveau de la transition, appelée aussi *métal de Bose*.

## 5.1 Généralités

Nous avons vu au chapitre 2 que la supraconductivité était la conséquence d'un potentiel d'attraction effectif entre électrons, lui-même généré à partir de l'interaction électron-phonon. Dans un cristal métallique parfait, il est possible d'imaginer la manière avec laquelle les paires de Cooper se forment : la charge négative d'un premier électron déforme localement le réseau cristallin en attirant à lui les noyaux positifs, ce surplus de charge positive va à son tour attirer un deuxième électron pour rétablir l'électronneutralité. Il en résulte un potentiel d'attraction effectif entre le premier et le deuxième électron. Cependant le réseau cristallin des métaux n'est en général pas parfait : que devient la supraconductivité en présence d'impuretés ou de défauts ? En remarquant que l'état quantique des paires de Cooper est symétrique par renversement du temps, Anderson [82] montra que la présence d'impuretés non magnétiques ne perturbe en rien la supraconductivité (Théorème d'Anderson). Une façon de comprendre ce phénomène est de penser que tous les défauts sont déjà pris en compte et incorporés dans la fonction d'onde macroscopique de l'état supraconducteur. En conséquence, le gap et la température critique de transition demeurent quasiment inchangés, que le supraconducteur soit propre ou désordonné.

Néanmoins, le théorème d'Anderson n'est valable que si les états électroniques restent suffisamment étendus, c'est à dire que le désordre ne doit pas être trop important. Dans le cas contraire, le matériau peut être désordonné au point que les électrons n'arrivent plus à se déplacer : c'est le phénomène de *localisation forte*. La condition d'existence de la supraconductivité s'écrit de la manière suivante [83] :

$$\Delta \rho \ell_{loc}^d \geq 1 \quad (5.1)$$

où  $\rho$  est la densité d'états,  $\Delta$  est le gap supraconducteur,  $\ell_{loc}$  est la longueur de localisation et  $d$  est la dimension effective du système. En d'autres termes, le gain d'énergie des électrons, correspondant à leur localisation, ne doit pas excéder l'énergie du gap supraconducteur. Ainsi, augmenter le désordre d'un échantillon augmente les effets de localisation et renormalise l'interaction Coulombienne, au détriment de la supraconductivité. Pratiquement, on peut aussi obtenir le même résultat en amincissant progressivement un film supraconducteur : la répulsion électron-électron est renforcée à mesure que le phénomène d'écrantage devient de moins en moins efficace.

Expérimentalement, la suppression de la supraconductivité pour les films minces est analysée à travers le comportement de la résistance par carré  $R_{\square}$  en fonction de la température. On détermine de cette manière la température critique supraconductrice  $T_c$  pour des films dont l'épaisseur, le degré de désordre ou l'amplitude d'un champ magnétique extérieur varient. La résistance par carré dans l'état métallique normal  $R_{\square}(T > T_c)$  permet d'indexer de façon unique des échantillons de degré de désordre ou d'épaisseur différents. Des considérations théoriques indiquent que, à deux dimensions, la présence d'un désordre arbitrairement faible empêche la formation d'un état métallique à température nulle. Les films 2D supraconducteurs ne peuvent donc que transiter vers une phase isolante : on parle de Transition Supraconducteur-Isolant, soit T.S.I.

La transition supraconducteur - isolant est une transition de phase quantique. Elle a lieu à température nulle lorsqu'un l'état quantique fondamental du système change brutalement, tandis qu'un paramètre extérieur de son Hamiltonien (tel que l'épaisseur du film ou le degré de désordre par exemple) atteint une valeur critique. La T.S.I. est une transition

de phase du second ordre et est ainsi le siège de fortes fluctuations de nature quantique. Nous expliciterons plus tard le rôle de ces fluctuations. La T.S.I. n'est pas à confondre avec les transitions de phase à température finie pour lesquelles le paramètre d'ordre peut être soit de nature classique, soit de nature quantique, mais où dans tous les cas les fluctuations associées sont d'origine thermiques, c'est à dire aussi de nature classique. Par exemple, le paramètre d'ordre  $\Psi$  associé à la transition supraconductrice correspond à la fonction d'onde quantique du système, mais proche de la transition, les fluctuations de l'énergie libre de Ginzbourg-Landau, qui est une grandeur classique, sont importantes.

Le paramètre extérieur sur lequel l'expérimentateur agit pour observer la T.S.I. est le plus souvent le degré de désordre, l'épaisseur du film ou bien encore l'application d'un champ magnétique extérieur. Mais d'autres paramètres plus difficiles à contrôler tels que la densité de charge ou la pression peuvent aussi être utilisés : du moment que le système est proche de la transition, tous les paramètres extérieurs ont probablement le même effet et sont de ce fait équivalents. En effet, si  $\xi_{sp}$  et  $\xi_{ts}$  représentent les longueurs de corrélations spatiales et temporelles respectivement,  $\delta$  correspond à la valeur d'un paramètre extérieur quelconque et  $\delta_c$  sa valeur critique, nous avons au voisinage de la transition :

$$\xi_{sp} \propto (\delta - \delta_c)^{-\nu} \quad \text{et} \quad \xi_{ts} \propto \xi_{sp}^z \quad (5.2)$$

où  $\nu$  et  $z$  sont appelés *exposants critiques* et sont *universels*. Ainsi, lorsque  $\delta \approx \delta_c$ ,  $\xi_{sp}$  et  $\xi_{ts}$  divergent et les propriétés physiques du système sont indépendantes du paramètre  $\delta$  [84].

En général, les films minces métalliques sont classés en deux catégories : *les films désordonnés homogènes* et *les films désordonnés granulaires*. Dans le premier cas, le désordre est présent à l'échelle atomique et est uniformément réparti dans l'échantillon. Technologiquement, de tels films sont déposés par évaporation sur une épaisseur de quelques angstroms à quelques dizaines d'angstroms à la température de l'Hélium liquide [85]. Un pré-dépôt de quelques angstroms d'épaisseur environ de Germanium, d'oxyde d'aluminium ( $Al_2O_3$ ) ou d'oxyde de silicium ( $SiO$ ) permet d'assurer une meilleure homogénéité [86]. Toutefois, ces films ne sont que "supposés" homogènes<sup>1</sup>, car il est difficile d'obtenir des informations structurales sur des échantillons aussi fins. Cependant, si aucun soin particulier n'est apporté à la fabrication des échantillons, ces derniers sont le plus souvent constitués de grains, dont la forme et la taille peuvent varier. Dans ces films dits "granulaires", le désordre est surtout présent aux joints de grains. Comme nous allons le voir, la transition supraconducteur - isolant dépend beaucoup de la catégorie à laquelle appartiennent les films.

---

<sup>1</sup>L'homogénéité des films est supposée par extrapolation de mesures effectuées sur des films plus épais

## 5.2 Films minces désordonnés homogènes

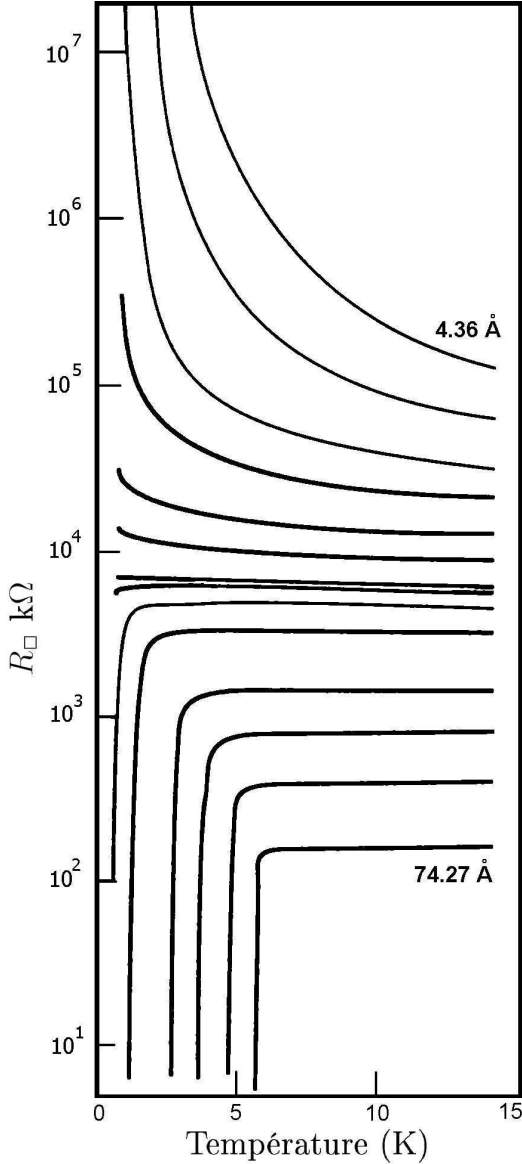


FIG. 5.1 — T.S.I. en fonction de l'épaisseur de films de Bismuth déposés sur une fine couche de Germanium. D'après [87]

l'état isolant correspond au contraire à des électrons de conduction localisés. Ainsi, la réduction du gap  $\Delta$  et la brisure des paires de Cooper  $|\Psi|^2$  sont simultanément responsables de la T.S.I. Ce modèle est qualifié de *fermionique* car les propriétés électroniques du système proche de la transition sont définies par des quasi-particules de type fermion.

Alors que les mesures de transport conventionnelles permettent d'obtenir la température critique de transition supraconductrice  $T_c$ , il est possible d'observer directement la réduction du gap des films minces en réalisant des expériences de conductance tunnel. En supposant que la théorie BCS s'applique pour ces systèmes, le paramètre d'ordre définit précédemment est relié au gap du supraconducteur, notamment à travers la relation de self-consistance BCS<sup>2</sup>. Ainsi, en ajustant théoriquement les données obtenues par des mesures

Un exemple typique des caractéristiques de la transition supraconducteur-isolant pour des films minces désordonnés homogènes [88] est présenté dans la figure 5.1. Ici, le paramètre extérieur  $\delta$  avec lequel cette transition a lieu est l'épaisseur des films, dont la variation totale n'est que d'une centaine d'angstroms. La largeur de la transition supraconductrice des films reste assez étroite, même pour ceux les plus proches de la T.S.I.

D'après la théorie de Ginzbourg-Landau, la supraconductivité peut être décrite à l'aide d'un paramètre d'ordre complexe correspondant à la fonction d'onde de l'état supraconducteur :  $\Psi(r) = \chi(r)e^{i\varphi(r)}$ . Son module  $|\Psi(r)|^2$  est aussi une mesure de la densité de paires de Cooper. La supraconductivité, caractérisée par l'absence de résistance dans les mesures de transport telles que celles présentées ci-contre, n'est présente que lorsque l'amplitude du paramètre d'ordre est non nulle et que la cohérence de phase est établie sur des distances macroscopiques. De ce fait, la T.S.I. peut être attribuée à deux processus distincts : soit l'amplitude du paramètre d'ordre s'annule, soit les fluctuations de sa phase empêchent la cohérence à longue portée.

Pour les films désordonnés homogènes, la diminution progressive et monotone de la température critique  $T_c$  (et donc du gap  $\Delta$ ) est interprétée comme la conséquence du renforcement des interactions Coulombiennes à travers le processus de localisation [89] : tandis que l'état supraconducteur est constitué de paires de Cooper délocalisées,

<sup>2</sup>En général, le paramètre d'ordre  $\Psi$  et le gap  $\Delta$  n'ont pas la même signification physique (systèmes

de spectroscopie tunnel, Dynes *et. al.* [90] ont observé la réduction du gap supraconducteur en fonction de l'épaisseur des films (ou de leur température critique). Les résultats ont été reportés sur la figure 5.2.

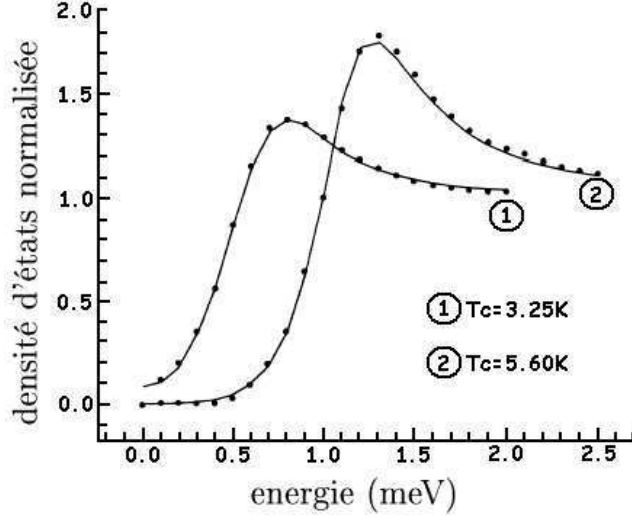


FIG. 5.2 – Densité d'états pour deux films d'épaisseur différentes, indexés par leur température critique. D'après [90].

D'autres travaux similaires [91] révèlent une forme très aplatie de la conductance différentielle tunnel mesurée sur des films minces proches de la T.S.I. en fonction d'un champ magnétique extérieur. Cet effet est interprété comme étant la conséquence des fluctuations de l'amplitude du paramètre d'ordre  $\Psi$ . En effet, d'après leurs données expérimentales, les auteurs estiment que le nombre moyen de paires de Cooper contenu dans un volume de  $\xi_s^3$  (où  $\xi_s$  est la longueur de cohérence supraconductrice) est de l'ordre de 1, fluctue spatialement et engendre une large distribution de l'énergie du gap. Pour des jonctions tunnel de taille très supérieure à  $\xi_s$ , cela se traduit par un aplatissement de la densité d'états tunnel.

Sur certains films, il a aussi été observé une saturation de la résistance à basse température. Cet effet, non compatible avec une transition directe supraconducteur-isolant, a été attribué au couplage dissipatif de vortex avec l'environnement [92]. Sous l'effet d'un champ électrique, les vortex se déplacent perpendiculairement à ce dernier et contribuent à l'établissement d'une résistance finie. Toutefois, de nombreuses expériences [93, 94, 95, 96] indiquent que l'interprétation de la T.S.I. en termes de mécanismes fermioniques uniquement ne peut être complètement satisfaisante. D'autres travaux expérimentaux doivent être tentés pour clarifier cette situation.

---

magnétiques supraconducteurs, supraconductivité non conventionnelle...).  $\Psi$  est une grandeur pertinente dans des mesures reliées à la densité d'électrons supraconducteurs (résistance nulle, effet Meissner), tandis que  $\Delta$  est une grandeur significative pour des processus mettant en jeu l'énergie de formation des paires de Cooper (chaleur spécifique).

### 5.3 Films minces granulaires

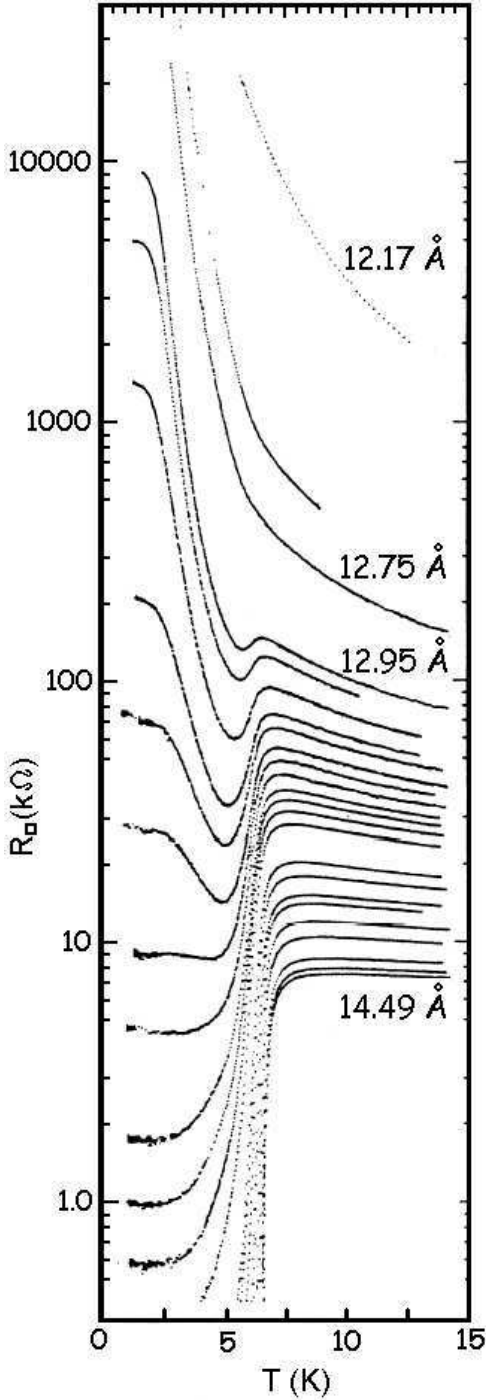


FIG. 5.3 – T.S.I. en fonction de l'épaisseur de films granulaires de Gallium. D'après [97]

de conductivité tunnel sur de tels films confirment que seule la cohérence de phase est mise en cause dans la T.S.I. des films granulaires car le gap supraconducteur n'est pas déprécié à l'intérieur des grains [99].

Pour les films minces granulaires, la transition supraconducteur - isolant ne présente pas les mêmes caractéristiques que précédemment. Un exemple de T.S.I. pour des films granulaires de Gallium est reporté sur la figure ci-contre (Fig. 5.3). La température critique  $T_c$  ne varie pas en fonction de l'épaisseur des films, mais la largeur de transition quant à elle augmente. Proche de l'épaisseur critique, la résistance par carré des films n'est pas une fonction monotone, mais s'accompagne au contraire d'un effet de ré-entrance. A température nulle, le passage de l'état supraconducteur à l'état isolant n'est pas aussi direct que pour la transition des films homogènes : sur cet exemple la présence d'une phase métallique au voisinage de la T.S.I. est bien visible. Ce point sera discuté au chapitre suivant.

La transition supraconducteur - isolant dans ce cas est liée aux fluctuations de la phase du paramètre d'ordre. En effet, à mesure que l'on varie le paramètre extérieur  $\delta$  de manière à faire transiter les films vers la phase isolante, les paires de Cooper deviennent localisées à l'intérieur des grains du matériau. En remarquant que la phase  $\varphi$  et la densité de paires de Cooper  $|\Psi|^2$  sont deux quantités conjuguées [98], on peut écrire d'après le principe d'incertitude d'Heisenberg :

$$\delta\varphi \times \delta|\Psi|^2 = \hbar \quad (5.3)$$

Il est donc impossible de connaître précisément la phase du supraconducteur lorsque la densité des paires de Cooper est connue avec exactitude (et inversement). Or, c'est précisément ce phénomène qui intervient à travers la localisation des paires de Cooper dans les grains. Étant donné que la phase du paramètre d'ordre fluctue, les corrélations supraconductrices ne peuvent pas s'étendre sur des échelles macroscopiques, provoquant la transition des films supraconducteurs vers un état isolant. Des mesures

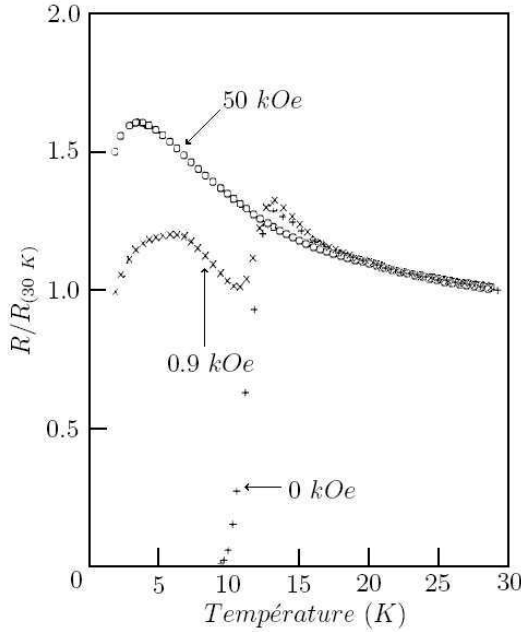


FIG. 5.4 – Résistance de  $Sm_{1,85}Ce_{0,15}CuO_{3,97}$  en fonction de la température pour trois valeurs de champ magnétique. La double ré-entrance est bien visible pour ce composé dont le diamètre des grains est en moyenne de  $3 \mu m$ . D'après [100].

ducteur et leur résistance intrinsèque ne contribue plus. La remontée qui suit immédiatement s'explique encore à l'aide de la diminution du nombre de quasi-particules, en raison cette fois-ci de l'apparition d'un gap supraconducteur dans la densité d'états. Deux cas sont alors à envisager : si l'énergie Josephson est négligeable devant l'énergie de charge, alors le film devient isolant à température nulle ; dans le cas contraire ( $E_c \ll E_j$ ), une seconde ré-entrance a lieu lorsque  $k_B T$  est du même ordre de grandeur que l'énergie Josephson. C'est par exemple le cas avec les films ayant des grains de grosse taille pour lesquels l'énergie de charge est faible [100].

En général, les caractéristiques des films granulaires peuvent fluctuer spatialement. En fonction de l'arrangement local des grains, de leur taille et de leur barrière inter-granulaire (couplage Josephson), un état intermédiaire *localement supraconducteur*, constitué d'îles supraconductrices regroupant plusieurs grains et d'autres restés sous la forme de grains supraconducteurs isolés, est possible. Une explication possible du comportement non monotone de la caractéristique  $R(T)$  au voisinage de la transition peut aussi provenir de la conséquence d'une telle inhomogénéité pour ces systèmes. Par exemple, la double chute de résistivité observée lors de la transition vers un état supraconducteur s'explique d'abord avec la transition de plusieurs amas de grains bien couplés entre eux puis grâce au renforcement de l'effet Josephson entre les grains moins bien couplés à plus basse température [103]. Dans ce modèle, l'apparition de la supraconductivité est de nature percolative. En effet, l'échantillon est considéré comme macroscopiquement supraconducteur si au moins un chemin de percolation rejoint les électrodes de mesure [104] (Fig. 5.5).

Comment expliquer le comportement non monotone de la résistance proche de la T.S.I. ? Dans les systèmes granulaires, qui peuvent aussi être modélisés par des réseaux artificiels d'îlots supraconducteurs faiblement couplés par des jonctions tunnel [101], deux énergies sont en compétition : l'énergie Josephson  $E_j = \hbar I_c / 2e$  et l'énergie de charge  $E_c = e^2 / 2C_g$  [102] où  $I_c$  est le courant critique Josephson et  $C_g$  est la capacité des grains ou des îlots. L'énergie Josephson caractérise le couplage entre les grains supraconducteurs et contribue à l'établissement d'un courant de paires. L'énergie de charge, au contraire, empêche les charges de circuler et est plutôt représentative de leur localisation dans les grains. Si  $E_j \ll E_c$ , le système sera isolant à température nulle ; si  $E_c \ll E_j$ , il sera supraconducteur. La ré-entrance de la résistivité peut être expliquée de la manière suivante : pour  $T > T_c$ , l'augmentation progressive de sa résistivité est due à la raréfaction des quasi-particules, qui participent au transport par effet tunnel entre les grains, à mesure que la température diminue. Lorsque  $T = T_c$ , la résistivité chute car certains grains transitent vers l'état supracon-



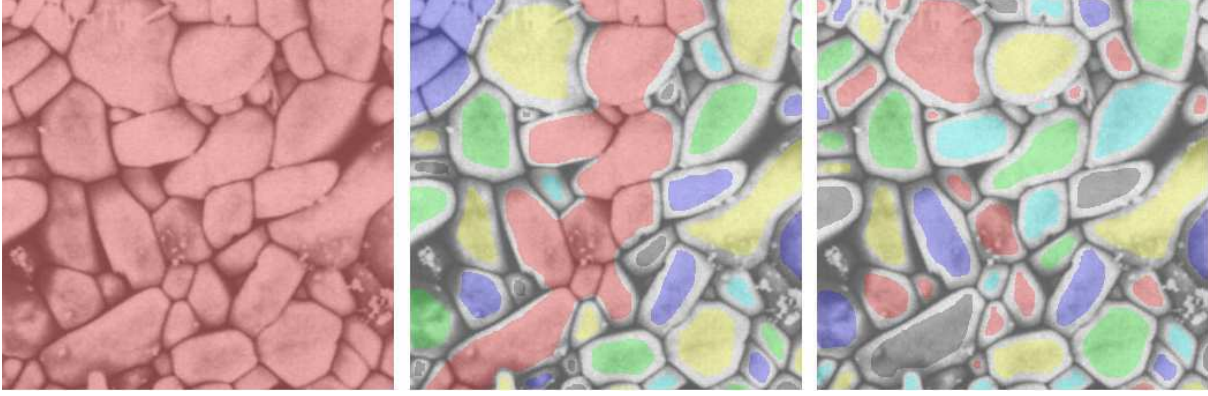


FIG. 5.5 – Évolution d'un système granulaire proche de la T.S.I. et principe de la percolation. La phase supraconductrice des grains est représentée selon leur couleur. Image de gauche : la phase supraconductrice de tous les grains est la même, la cohérence de phase est globale et le film est supraconducteur. Image du milieu : en fonction du couplage entre les grains, une région composée de plusieurs grains reste cohérente, le film est encore supraconducteur. Image de droite : les paires de Cooper sont localisées dans les grains qui ont tous une phase différente, le film est isolant.

## 5.4 Métal de Bose

La transition supraconducteur - isolant, lorsque le paramètre extérieur est le champ magnétique, requiert une attention particulière. L'application d'un champ magnétique sur un film initialement supraconducteur provoque l'apparition de vortex. En présence de désordre, ces derniers sont piégés par les défauts, faisant apparaître une nouvelle phase dite *verre de vortex*. A température strictement nulle, cette phase conduit le courant sans dissipation, puisque les vortex restent localisés et ne peuvent se déplacer par activation thermique. En augmentant encore le champ magnétique, la densité de vortex augmente et, au delà d'une valeur critique, les vortex subissent une condensation de Bose. Cette nouvelle phase, isolante, s'appelle aussi *isolant de Bose*. En effet, les vortex et les paires de Cooper jouent un rôle conjugué : tandis que l'état supraconducteur est caractérisé par des paires de Cooper délocalisées et des vortex localisés, l'état isolant au contraire survient lorsque les paires de Cooper sont localisées par le champ magnétique et les vortex délocalisés à travers la condensation de Bose. A partir de cette dualité entre vortex et paires de Cooper, il est prévu que la transition T.S.I. intervienne pour une valeur critique fondamentale de la résistance par carré  $R_{\square}^c$  [105] :

$$R_{\square}^c = \frac{h}{(2e)^2} \approx 6450 \, \Omega \quad (5.4)$$

Bien que de nombreuses expériences montrent que la transition est proche de cette valeur [88], d'autres au contraire s'en écartent considérablement [106], lui ôtant son caractère universel.

De plus, il semblerait que ce modèle *bosonique* de la T.S.I. ne soit donc pas complètement achevé [93], puisqu'il est, entre autre, incapable de prédire l'existence d'une phase métallique entre la transition supraconducteur - isolant pourtant observée expérimentalement<sup>3</sup> [107].

<sup>3</sup>Il s'agit donc d'une transition T.S.M.I. : Transition - Supraconducteur - Métal - Isolant

Une hypothèse concernant la nature de cette phase intermédiaire a été émise [95, 96, 108], selon laquelle des bosons en interaction (paires de Cooper ayant perdu leur cohérence de phase), auraient des propriétés métalliques. Ce nouvel état de la matière a été nommé : *Métal de Bose*. L'émergence de cette phase métallique n'est pas restreinte aux transitions engendrées par un champ magnétique, elle aurait aussi été vue pour des films de *Sn*, *Pb*, *Ga* et *Al* en faisant varier le degré de désordre [109].

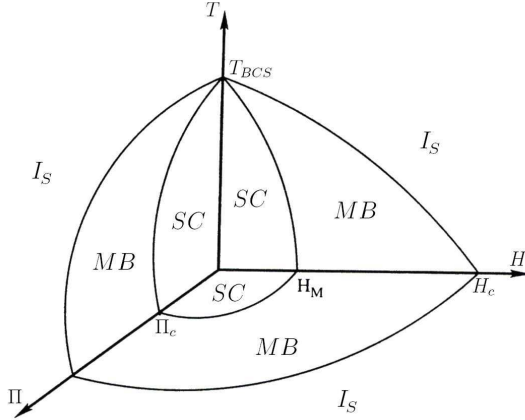


Diagramme de phase pour des films minces désordonnés.

$T$  : Température

$H$  : champ magnétique

$\Pi$  : désordre

$SC$  : Phase supraconductrice

$I_S$  : Phase isolante

$MB$  : Phase *métal de Bose*

D'après [96].



## Chapitre 6

# Films minces de Nitrure de Titane

L'objectif de ce court chapitre est de présenter les caractéristiques physiques et électroniques des films minces de nitrure de titane avec lesquelles une transition supraconducteur-isolant a été observée. Une grande partie des résultats présentés sont le fruit du travail de thèse mené conjointement par N. Hadacek, M. Sanquer et J.C. Villégier [110, 111]. Les conclusions relatives à ces travaux permettront de mieux analyser les données issues des expériences réalisées avec le microscope à effet tunnel, qui seront présentées dans le prochain chapitre.

Après avoir précisé les conditions de fabrication des échantillons ainsi que leur caractérisation, nous présenterons plus en détail les données expérimentales de transport et de magnéto-transport à travers lesquels la T.S.I. a pu être étudiée.

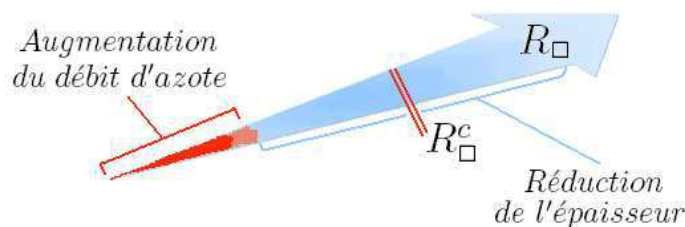
## 6.1 Conditions de dépôt et caractérisation des films

### 6.1.1 Technique de dépôt

Le nitrure de titane est déposé en couche mince sur un substrat d'oxyde de silicium à 350°C par pulvérisation réactive cathodique DC en faisant circuler dans la chambre de dépôt un mélange d'argon et d'azote. La cible est constituée de titane uniquement (pureté :  $1/10^7$ ). Lorsque le débit d'azote est faible, seul l'argon contribue à la pression totale dans l'enceinte. Les atomes d'azote sont incorporés au fur et à mesure dans le titane déposé. En ajoutant encore progressivement de l'azote, la pression totale reste stable puis augmente brutalement lorsque le *débit de décrochage* est atteint, correspondant à la nitruration de la cible. Parallèlement, le taux de pulvérisation du nitrure de titane de la cible et la présence désormais non négligeable d'azote dans le plasma fait chuter la vitesse de dépôt par rapport à celle correspondant au titane pur. Au delà du débit de décrochage, la pression totale augmente linéairement avec le débit d'azote. L'équipement de dépôt utilisé ne permet pas d'aller au delà d'un débit d'azote seuil de 200 sccm. Dans les conditions standard de fonctionnement, la vitesse de dépôt est de 4,65 Å/s. Le titane est naturellement gris tandis que le nitrure de titane réalisé au débit de décrochage possède une couleur dorée. Pour des débits d'azote supérieurs, il prend une couleur marron-vert.

### 6.1.2 Résistivité des films

La résistance par carré permet de caractériser le degré de nitruration du titane, mais dépend aussi de l'épaisseur du film. Pour étudier seulement l'effet de la concentration en azote dans le titane, le temps de dépôt est maintenu constant à 215 secondes pour tous les films, correspondant à une épaisseur nominale de 1000 Å. Cependant, la détermination de l'épaisseur avec la méthode de réflectométrie des rayons X rasants fournit plutôt une valeur moyenne de l'ordre de 900 Å. Tandis que les films les moins désordonnés ont une résistance par carré de l'ordre de 8 Ω, très proche de celle du titane pur de 6 Ω, ceux obtenus au débit d'azote maximum atteignent 110 Ω. Pour augmenter encore les effets de localisation et franchir le seuil du quantum de résistance, l'épaisseur des films est progressivement réduite, tout en gardant le débit d'azote constant à sa valeur maximale (200 sccm). Le temps de dépôt de ces films varie donc entre 500s et 50s. Ceux réalisés en moins de 100s sont assez inhomogènes en épaisseur : leur résistance par carré peut varier d'un ordre de grandeur selon l'endroit de la mesure sur la plaque. Les films les plus minces peuvent atteindre une résistance par carré d'environ 10000 Ω



### 6.1.3 Structure cristalline

La structure cristallographique du nitrure de titane est obtenue à partir de spectres de diffraction X  $\theta$ - $2\theta$  (Fig. 6.3). Elle correspond à une phase cubique faces centrées. Les plans de diffraction d'orientation (111) et (200) sont clairement visibles. Le ratio de l'intensité correspondant aux pics (111) par rapport à (200) augmente à mesure que les films sont réalisés avec un débit d'azote croissant : les plans atomiques s'arrangent dans une phase plus dense, parallèlement à la surface de la couche mince. La relation de Bragg permet d'obtenir la distance séparant les plans atomiques, soit  $4,24 \text{ \AA}$  pour l'orientation (200) des cristallites.

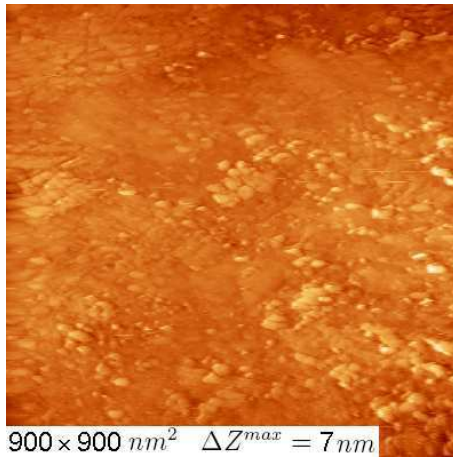


FIG. 6.1 – Image STM de nitrure de titane acquise à température ambiante.

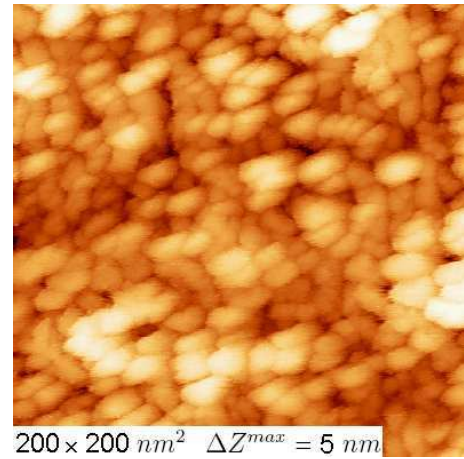


FIG. 6.2 – Grains de nitrure de titane (image STM acquise à  $4,2 \text{ K}$ ).

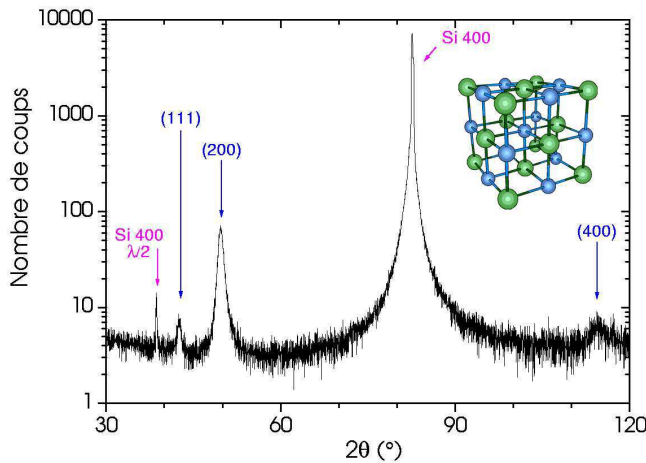


FIG. 6.3 – Diagramme de diffraction X obtenu pour une couche de nitrure de titane déposée avec le débit d'azote de décrochage d'épaisseur  $1000 \text{ \AA}$  environ. D'après [111].

A priori, cette étude cristallographique ne révèle la présence que d'une seule phase (cfc) du nitrure de titane dans les films, bien que ce matériau puisse aussi être cristallisé dans une phase hexagonale (hcp), laquelle gardant un caractère métallique normal même aux plus basses températures. La composition des films  $\text{TiN}_x$  est telle que  $1 < x < 1,3$ . Une mince couche d'oxyde de titane peut être présente à la surface du film. L'observation au STM à température ambiante de différents échantillons révèle une morphologie granulaire (Fig. 6.1 et Fig. 6.2), dont le diamètre moyen des grains est de l'ordre de  $20 \text{ nm}$ . D'après cette image, la densité de grains peut varier spatialement.

## 6.2 Mesure de transport

### 6.2.1 Effet du désordre en fonction du débit d'azote

La résistivité des films réalisés pour différents débits d'azote et à épaisseur constante (1000 Å) a été suivie en fonction de la température<sup>1</sup>. Les films transitent dans l'état supraconducteur à des températures comprises entre 4,3 K et 4,7 K. Lorsque le débit d'azote est faible ou modéré, la résistivité des films diminue progressivement avec la température, puis sature avant que la transition supraconductrice n'ait lieu. Pour les films réalisés à fort débit d'azote, la résistivité montre un minimum aux alentours de 50 K, puis remonte avant de s'annuler complètement. Cet effet est interprété comme la conséquence du renforcement des interactions Coulombiennes lié au désordre. La saturation de la résistivité (son minimum local) correspond à la résistivité résiduelle  $\rho_0$ . Le rapport résistif réduit  $RRR = (\rho_{(300K)} - \rho_0)/\rho_0$  varie de 0,3 à 0,1 en fonction du débit d'azote, traduisant un désordre croissant dû à l'inclusion des atomes d'azote. A titre de comparaison, le  $RRR$  du titane est de 5,5. Le libre parcours moyen, pour le nitrure de titane réalisé au débit de décrochage est de l'ordre de  $\ell_m \approx 20$  nm, soit le diamètre moyen des grains.

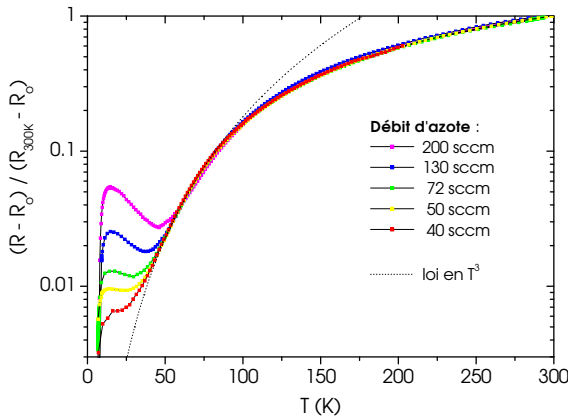


FIG. 6.4 – Résistance mesurée soustraite de la résistance résiduelle et normalisée à 300 K en fonction de la température pour plusieurs films déposés à des débits d'azote différents. D'après [111].

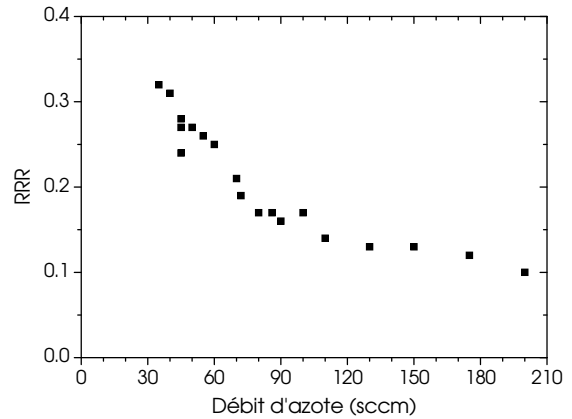


FIG. 6.5 – Rapport Résistif Réduit en fonction du débit d'azote pour des films d'épaisseur 1000 Å environ. D'après [111].

### 6.2.2 Diminution de l'épaisseur des films

La transition Supraconducteur-Isolant peut être observée en diminuant l'épaisseur des films réalisés au débit d'azote maximum (200 sccm). La figure 6.6 montre le faisceau de courbes indiquant clairement le passage de films épais supraconducteurs à des films minces ayant un comportement isolant.

<sup>1</sup>Mesure de transport en quatre points

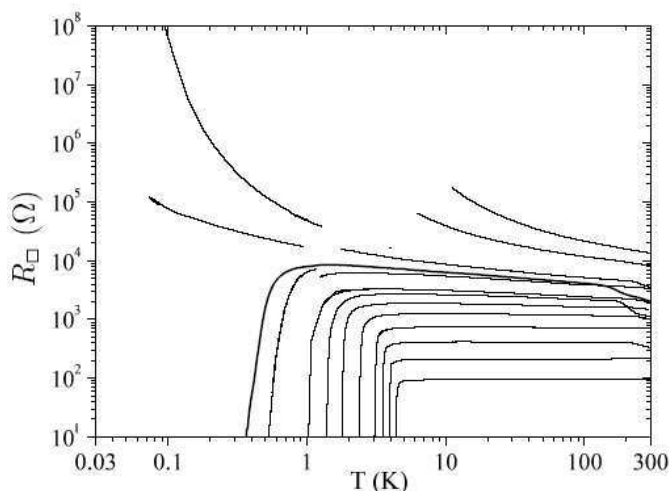


FIG. 6.6 – Résistance par carré en fonction de la température pour des films de différentes épaisseurs. D’après [111].

Pour les films isolants, les fonctions d’ondes électroniques sont très localisées et la conduction a lieu par activation thermique. La résistivité suit une loi du type :

$$\rho \propto \exp\left(\frac{T_0}{T}\right) \quad (6.1)$$

La température caractéristique  $T_0 = 770 \text{ mK}$  décrit le mieux les courbes expérimentales. En considérant l’aspect granulaire des films,  $k_B T_0$  apparaît comme étant l’énergie de charge des grains.

Pour les films les plus épais, la remontée de la résistivité juste avant la transition supraconductrice surtout observée pour les films granulaires, est présente simultanément avec la réduction de la température critique supraconductrice en fonction de l’épaisseur, qui est un effet caractéristique des films désordonnés homogènes. Nous verrons au chapitre suivant de quelle manière il est possible de réconcilier ces deux phénomènes antagonistes.

L’ajustement théorique des courbes de conductance en tenant compte des effets de localisation et d’interaction permet de déterminer le temps de relaxation des électrons. A partir de ce dernier et de la résistivité du film le plus épais, il est possible d’obtenir sa densité électronique : soit environ  $2.10^{21} \text{ cm}^{-3}$ . Puis, en utilisant la relation 2.3, le libre parcours moyen est estimé à  $7 \text{ \AA}$  environ.

### 6.2.3 Magnéto-transport

Des mesures de magnéto-transport ont été effectuées sur le film le plus proche de la T.S.I. mais restant supraconducteur aux plus basses températures. Sa résistance par carré, juste avant de s’annuler est de  $8800 \text{ } \Omega$ . Les données expérimentales ont été reproduites sur la figure 6.7. La figure 6.8 est un agrandissement de la zone critique de la T.S.I. Pour une température inférieure à  $200 \text{ mK}$  et au voisinage du champ magnétique critique ( $H_c = 1,635 \text{ T}$ ), ce film montre un effet de double ré-entrance. De plus, comme l’évolution de la résistance du film ne semble pas saturer au voisinage immédiat de la T.S.I., il est très difficile de prédire avec exactitude quel sera l’état final à température nulle (Isolant, métal normal ou supraconducteur?). Néanmoins, d’après Baturina *et. al.* [112], des études similaires prédisent une transition supraconducteur-métal normal. Il est important de noter aussi qu’un tel effet de double ré-entrance a aussi déjà été observé dans des films très granulaires [100]



( $\phi_{grains} = 3 \mu m$ ) ou dans les réseaux artificiels de jonctions Josephson [101, 113]. Toutefois, le film de nitrure de titane étudié présente une caractéristique  $R_{\square}(T)$  similaire à celle des films désordonnés homogènes jusqu'à une température seuil de  $1 K$  environ. Puis le caractère granulaire de l'échantillon est révélé au dessous de  $1 K$  avec un comportement non-monotone de  $R_{\square}(T)$ . D'après nos connaissances, c'est la première fois que de telles propriétés antagonistes sont observées. Bien que l'origine de cet effet reste encore à découvrir, nous verrons au chapitre suivant que les résultats issus d'expériences de STM semblent soutenir l'hypothèse d'effets mésoscopiques présentée par Spivack et Zhou [114]. Selon ce modèle, de multiples transitions ré-entrantes entre l'état normal et l'état supraconducteur dans les films désordonnés sous un champ magnétique  $H$  proche de  $H_{c2}$  sont la conséquence de fluctuations mésoscopiques, elles-mêmes liées aux diverses figures d'interférences électroniques possibles suscitées par l'arrangement local du désordre. Il existe donc plusieurs valeurs du champ magnétique critique  $H_c^i$  entre lesquelles, le système alterne avec des propriétés soit normales soit supraconductrices.

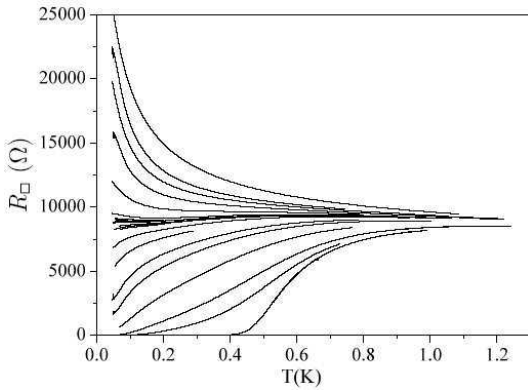


FIG. 6.7 – Résistance par carré en fonction de la température pour différents champs magnétiques perpendiculaires. D'après [110].

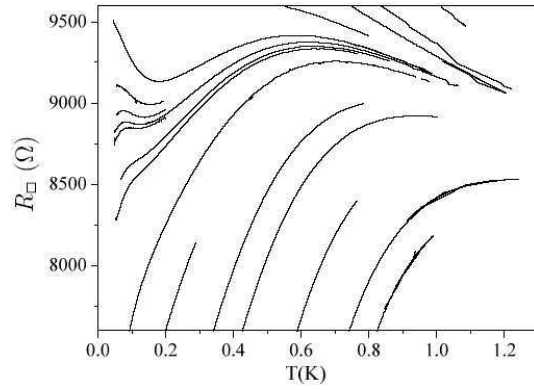


FIG. 6.8 – Agrandissement de la zone au voisinage de la T.S.I. de la figure 6.7. D'après [110].

La détermination du champ critique  $H_{c2} \simeq 7,6 T$  permet d'estimer la longueur de cohérence supraconductrice  $\xi$  via la relation  $H_{c2} = \Phi_0/2\pi\xi^2$  où  $\Phi_0$  est le quantum de flux magnétique, soit  $\xi \approx 6,5 \text{ \AA}$  à température nulle. Cette longueur, très courte, est comparable avec le paramètre de maille du matériau.

## Chapitre 7

# Étude par STM des films de nitrure de titane

Les avantages incontestables des mesures de magnéto-transport traditionnelles sont leur facilité et leur rapidité de mise en oeuvre. Cependant elles ne fournissent que des grandeurs moyennées sur tout le volume de l'échantillon, représentant uniquement les propriétés globales du système. Il arrive donc que certains phénomènes microscopiques passent totalement inaperçus, ou bien soient visibles dans le résultat des mesures de manière non évidente. Dans le cadre de l'étude de la T.S.I. des films minces de nitrure de titane, nous avons observé des comportements de  $R(T)$  a priori antagonistes, relevant dans un cas des propriétés des films désordonnés homogènes, et dans l'autre des films minces granulaires. Pour tenter de résoudre ce paradoxe, nous avons utilisé le STM à basse température de manière à obtenir des informations complémentaires locales sur ces échantillons. Notons que l'utilisation de cette technique a, par ailleurs, déjà permis d'étudier les propriétés inhomogènes des supraconducteurs à haute température critique [115].

La première section de ce chapitre détaille les résultats obtenus sur un film d'épaisseur moyenne à 1,6 K. Bien que, à cette température, la résolution énergétique des mesures spectroscopiques ne permettent pas une analyse très poussée, l'existence inattendue de domaines supraconducteurs à la surface de l'échantillon est révélée de façon très claire. Cette observation sera confirmée et analysée en détail dans la section suivante décrivant une expérience similaire réalisée à 50 mK sur un film plus épais. Puis, après avoir discuté de l'origine des domaines, nous examinerons les propriétés électroniques d'un film d'épaisseur critique, proche de la T.S.I.

## 7.1 Étude préliminaire sur le nitrure de titane

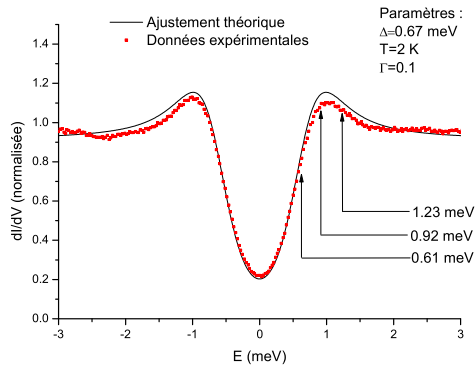


FIG. 7.1 — Spectre mesuré sur TiN montrant des propriétés supraconductrices locales.

par la théorie BCS. Le paramètre de Dynes utilisé, très grand, est relié à la durée de vie très courte des quasi-particules à cause du désordre et de la température. Afin de mieux localiser les zones supraconductrices, nous avons cartographié la densité d'états pour trois valeurs différentes de l'énergie au voisinage de celle du gap déterminé précédemment, soit  $E = 0,61 \text{ meV}$ ,  $0,92 \text{ meV}$  et  $1,23 \text{ meV}$ . Puis nous nous sommes concentrés sur une zone intéressante de la surface située en bas de l'image de taille maximale en l'agrandissant. Pour chaque valeur de l'énergie, l'image topographique et la carte de la densité d'états ont été fusionnées en une seule image en 3 dimensions. Ainsi la topographie apparaît grâce à la perspective de l'image tandis que la densité d'états locale est représentée par la couleur. La morphologie granulaire de la surface est très nettement visible.

A partir de l'image ① de la figure 7.2, il est possible de distinguer, a priori, deux zones de conductance (couleurs) différentes. Comme cette image a été acquise à une énergie inférieure au gap où la conductance différentielle est localement monotone (Fig. 7.1), il est difficile d'extraire de manière absolue les propriétés électroniques locales de l'échantillon : malgré quelques précautions quant aux conditions d'acquisition des images (temps de contre-réaction faible par exemple), la régulation à courant tunnel constant du STM entraîne de profondes modifications de la véritable valeur de la conductance, et par conséquent du code de couleur associé. Comme nous le verrons plus tard, seule l'acquisition d'un spectre entier permet de résoudre exactement la nature de ces zones. Toutefois, cette première image révèle que certaines des propriétés électroniques de la couche sont très nettement corrélées avec la topographie : les zones en relief ont une conductance différentielle plus faible que la zone relativement plate. A priori, des adsorbats peu conducteurs ou une oxydation locale de la surface, faisant "gonfler" le matériau, peuvent être à l'origine de ce phénomène. En augmentant la tension de polarisation (images ② et ③) de manière à ce que l'énergie sondée corresponde au pic de conductance lié à la supraconductivité, une troisième zone beaucoup plus claire et peu étendue (d'une surface de  $40 \times 40 \text{ nm}^2$  environ) apparaît. A cette énergie, cette zone claire révèle l'existence d'un domaine supraconducteur qui n'est, lui, aucunement corrélé avec la topographie de surface. D'autres images acquises en changeant certains paramètres (position relative et taille de l'image, vitesse d'acquisition...) présentent des résultats similaires et éliminent l'hypothèse d'un éventuel artefact d'imagerie.

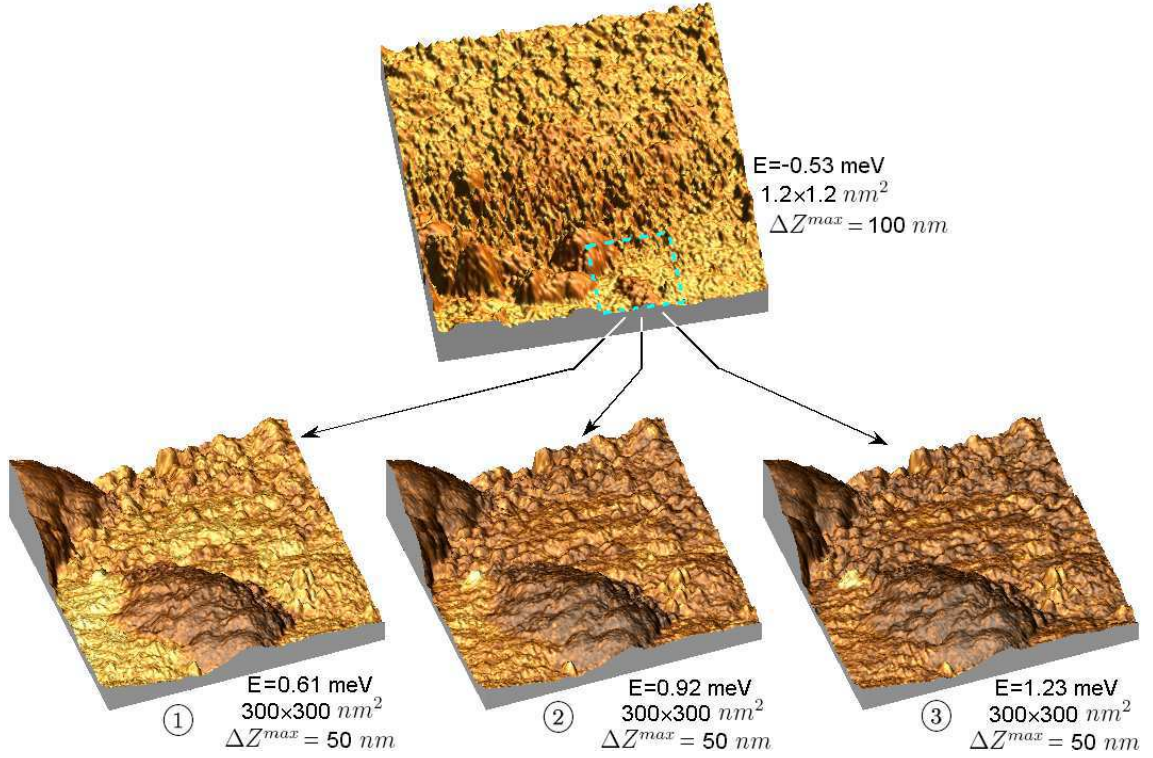


FIG. 7.2 – Topographie et conductance différentielle mesurée à différentes valeurs de l'énergie. Les trois images du bas sont un agrandissement de la zone encadrée en pointillés sur l'image du haut pour différentes tension de polarisation  $V$ . Les zones de couleur claires correspondent à une forte densité d'états pour l'énergie  $eV$  et les zones foncées à une faible densité d'états. La topographie de l'échantillon est visible grâce à la perspective de l'image.

Plusieurs mesures de conductance différentielle ont été effectuées le long d'une ligne horizontale coupant l'interface entre la petite zone claire et la zone plus foncée, comme indiqué dans l'encart de la figure 7.3. L'évolution spatiale correspondante des spectres est reportée sur cette même figure et la distance minimum sur laquelle celle-ci a lieu a été estimée à  $7 \text{ nm}$  environ. En s'éloignant du centre de la poche supraconductrice, on retrouve peu à peu les caractéristiques d'un système métallique normal avec des spectres plats. Notons néanmoins que leur évolution spatiale n'est pas strictement monotone : il est possible de retrouver quelques spectres supraconducteurs alors que la frontière en direction de la zone normale a déjà été franchie, et inversement. Toutefois, vu le niveau de bruit important présent dans les mesures originales et les conditions particulièrement difficiles dans lesquelles s'est déroulée l'expérience, il est difficile, pour l'instant, d'attribuer cet effet à une propriété intrinsèque du matériau ou bien à des fluctuations de la position relative de la pointe du STM avec l'échantillon. Même si la résolution énergétique à  $1,6 \text{ K}$  ne permet pas un ajustement fiable des données expérimentales, il semble évident que la position énergétique des pics de conductance reste constante, traduisant l'existence d'un gap fixe indépendant de l'endroit de la mesure (Fig. 7.4).

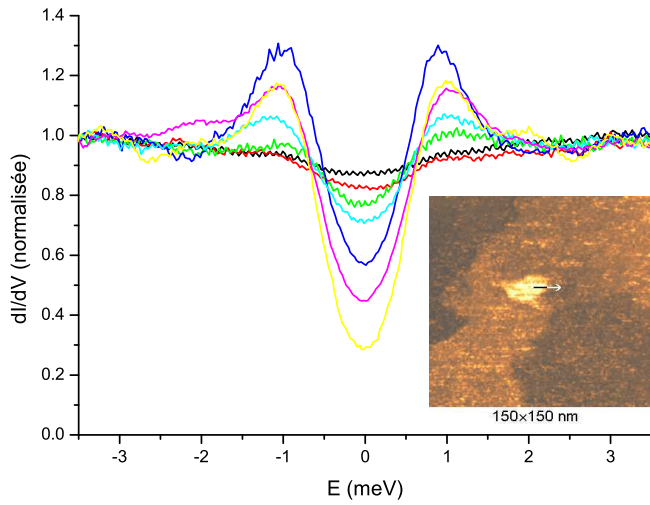


FIG. 7.3 – Évolution des spectres lors du passage d'une zone supraconductrice à une zone normale. Encart : Carte de la densité d'états à  $E = 1, 12 \text{ meV}$  (la flèche indique l'endroit où les spectres ont été acquis.)

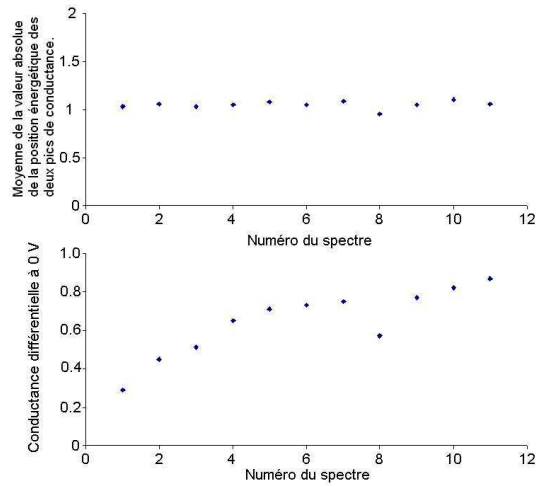


FIG. 7.4 – Haut : Évolution de la position énergétique des pics de la conductance différentielle. Bas : Évolution de la conductance à énergie nulle.

Des mesures spectroscopiques réalisées dans la zone intermédiaire (domaine de conductance moyenne, selon l'encart de la figure 7.3 et la figure 7.5) révèlent la présence de propriétés supraconductrices très dégradées : tandis que la déplétion des spectres aux énergies inférieures au gap est bien présente, les pics à  $E \approx \pm\Delta$  ne sont que très peu marqués. La détermination de la nature de ces zones nécessite une étude à plus basse température. Ces résultats préliminaires indiquent que les films de nitrure de titane sont le siège d'une supraconductivité inhomogène (présence de domaines supraconducteurs, faiblement supraconducteurs, métalliques normal ...). Tandis que les mesures de transport révèlent un comportement non-monotone de la caractéristique  $R_{\square}(T)$  seulement pour des films très proches de la T.S.I., l'étude STM permet d'observer les inhomogénéités supraconductrices liées au désordre déjà présentes dans les films plus épais.

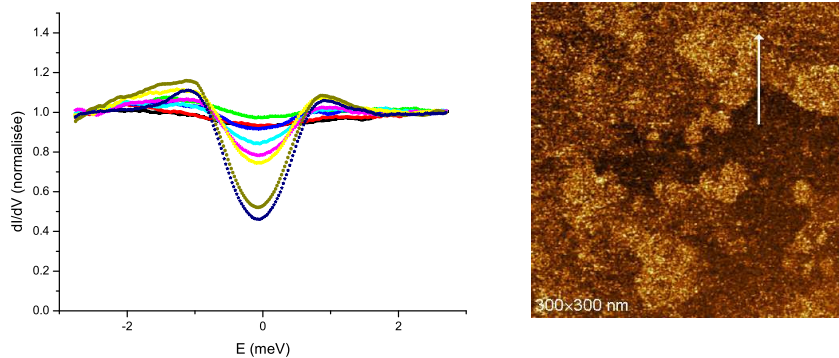


FIG. 7.5 – Droite : carte de la densité d'états à  $E = 1, 12 \text{ meV}$  d'une zone située en haut à gauche de l'image de taille maximale de la figure 7.2. Gauche : évolution des spectres entre une zone métallique normale et une zone intermédiaire faiblement supraconductrice (le long de la flèche).

## 7.2 Étude à très basse température

### 7.2.1 Domaines supraconducteurs et normaux

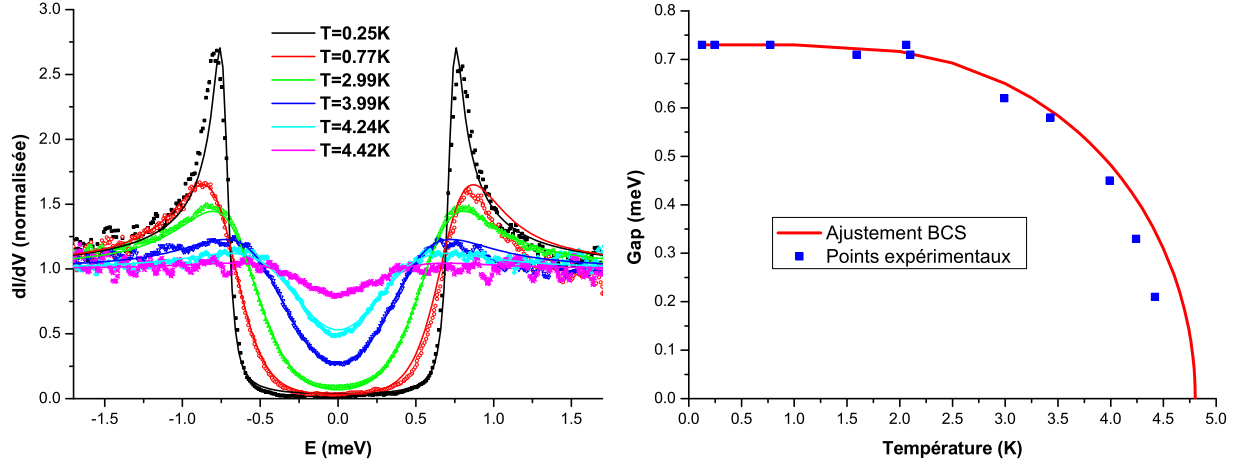


FIG. 7.6 – Gauche : conductance différentielle tunnel en fonction de la température et ajustement avec la densité d'états BCS. Droite : fermeture du gap en fonction de la température.

Un autre échantillon de nitrure de titane a été refroidi et étudié à  $100\text{ mK}$  environ. La résistance par carré de ce film, plus épais et réalisé avec un débit d'azote intermédiaire de  $100\text{ sccm}$ , est de  $27\ \Omega$ . Sa température critique de transition supraconductrice, d'après les mesures de transport est de  $4,68\text{ K}$ . Des mesures de conductance tunnel ont été réalisées sur ce film en fonction de la température (Fig. 7.6). Le très bon ajustement des courbes expérimentales à partir de la densité d'états BCS établit que ce supraconducteur peut être correctement décrit dans le cadre de cette théorie. A basse température, le gap a été estimé à  $0,74\text{ meV}$ ; donnant un ratio  $\Delta/k_B T_c = 1,81$  très proche de la valeur théorique BCS de  $1,76$ . Néanmoins l'ajustement théorique des spectres fournit une température effective des électrons de  $250\text{ mK}$  plus chaude que celle mesurée par les thermomètres, limitant la résolution énergétique à environ  $75\ \mu\text{eV}$ . Là encore nous avons pu mettre en évidence la présence d'une supraconductivité inhomogène. Les figures 7.7, 7.8, 7.9 et 7.10 montrent la répartition des domaines supraconducteurs et métalliques normaux en différents endroits de la surface. Cette fois-ci, les zones supraconductrices sont beaucoup plus étendues que dans l'échantillon précédent. Aux grandes échelles, ces zones semblent n'être présentes que dans les creux du relief de la surface (Fig. 7.7), mais d'autres images à plus fort grossissement (Figs. 7.8 et 7.9) indiquent que cette corrélation n'est pas réalisée partout : quelquefois les zones supraconductrices coïncident exactement avec des structures topographiques, quelquefois elles apparaissent comme complètement indépendantes du relief.



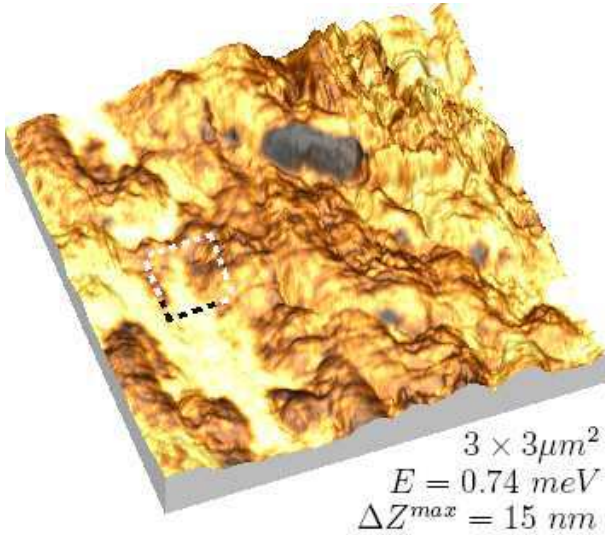


FIG. 7.7 – Répartition des zones supraconductrices (zones claires) et des zones métalliques normales (zones foncées) à la surface du film de nitrure de titane. En haut à droite de l'image, une zone isolante (noire) est visible.

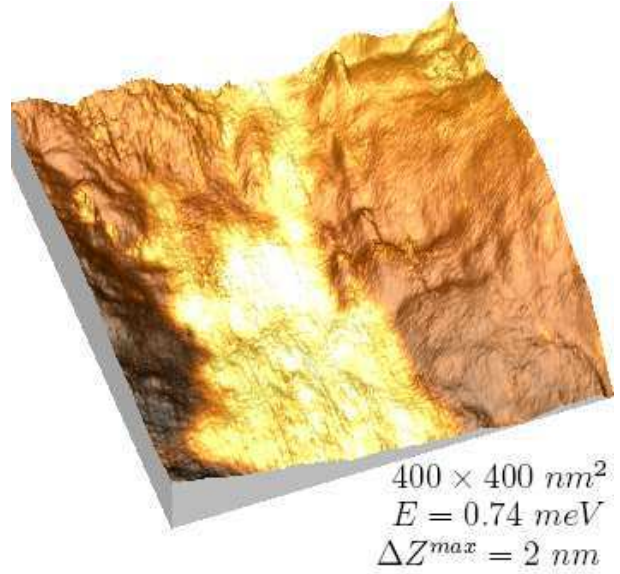


FIG. 7.8 – Agrandissement de la zone délimitée par les lignes en pointillés de la figure 7.7. Attention : pour la visibilité, l'échelle en Z a été dilatée.

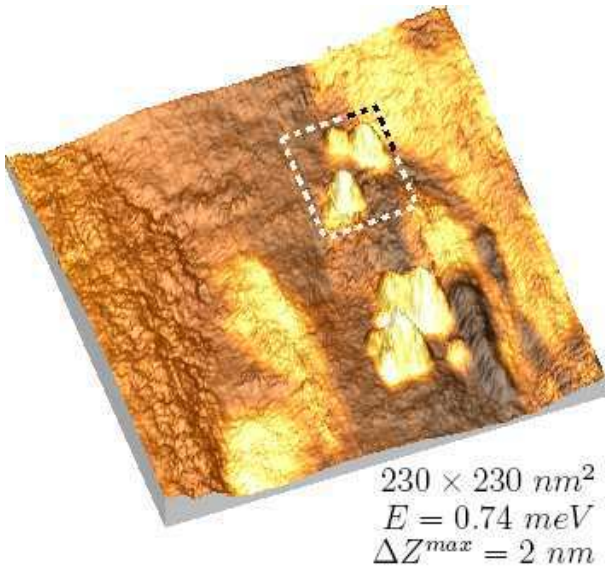


FIG. 7.9 – Agrandissement d'une zone de la figure 7.7 où l'on observe des grains supraconducteurs.

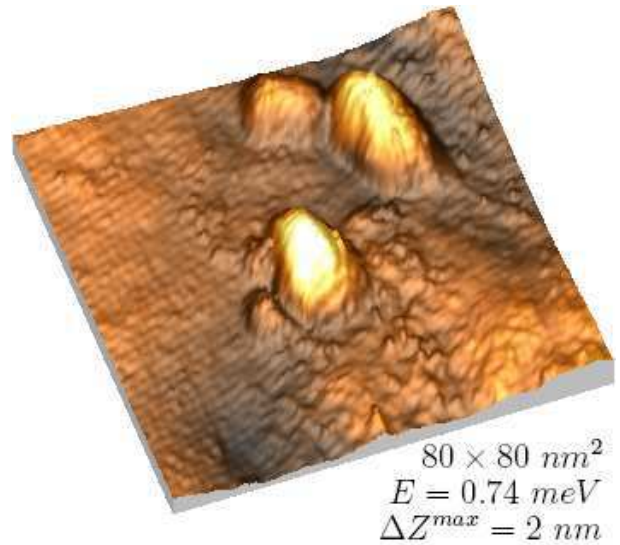


FIG. 7.10 – Agrandissement de la zone délimitée par les lignes en pointillés de la figure 7.9.

A basse température, l'aspect morphologique de la surface est relativement différent de celui observé à partir des images acquises à température ambiante (Figs. 6.1 et 6.2) : la présence d'une fine couche d'oxyde devenant isolante à basse température et modifiant de ce fait les conditions tunnel pourrait être responsable d'un tel changement [116]. Nous avons aussi déjà établi au chapitre précédent que la densité de grains à la surface de cet échantillon n'est pas très homogène ; ceci peut expliquer le fait que les grains soient relativement peu nombreux dans les images 7.7 à 7.10. Nous avons cependant observé, sur les figures 7.9

et 7.10, des proéminences isolées et supraconductrices dépassant de la surface et dont le diamètre est d'environ 20 nm. Sur la figure 7.7, il apparaît une zone noire à caractère isolant qui provient peut-être d'une contamination de la surface lors de son contact avec l'air libre.

Nous avons cherché à déterminer l'évolution des spectres de conductance différentielle en franchissant la frontière entre une zone supraconductrice et normale comme indiqué sur la figure 7.11. Les résultats sont reportés sur la figure 7.12 et la position des spectres est indexée par la variable  $x_{exp}$ . A part le premier spectre acquis loin dans la zone supraconductrice et qui correspond à l'origine de  $x_{exp}$ , aucun des spectres suivants ne peut être correctement ajusté à partir de la densité d'états BCS. Comme nous l'avons déjà observé lors de l'étude préliminaire à 1,6 K, la position des pics de conductance reste constante, tandis que la conductance pour  $E < \Delta$  reste plate et remonte progressivement jusqu'à s'aligner sur la caractéristique du métal normal. Simultanément, l'amplitude des pics décroît petit à petit. La distance  $d_{SN}$  complète sur laquelle a lieu le passage entre un spectre supraconducteur BCS et un spectre normal est dans ce cas estimée à 48 nm. En réalisant la même expérience sur les grains de la figure 7.10, cette distance est réduite à 10 nm environ, cependant l'évolution générale des spectres reste similaire à celle de la figure 7.12 malgré la réduction d'échelle.

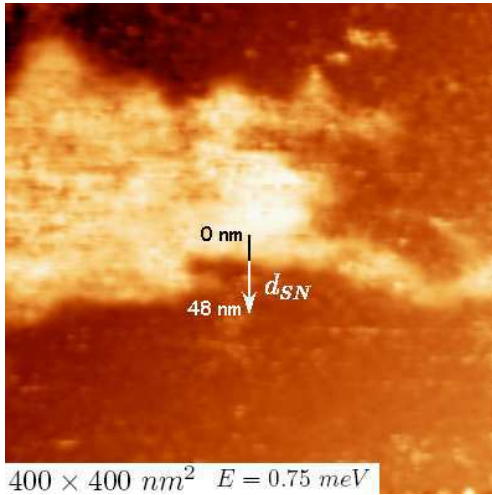


FIG. 7.11 – Carte de la densité d'états acquise à  $E = 0,75 \text{ meV}$ , la même que celle de la figure 7.8. La flèche représente l'endroit où les spectres de la figure 7.12 ont été enregistrés.

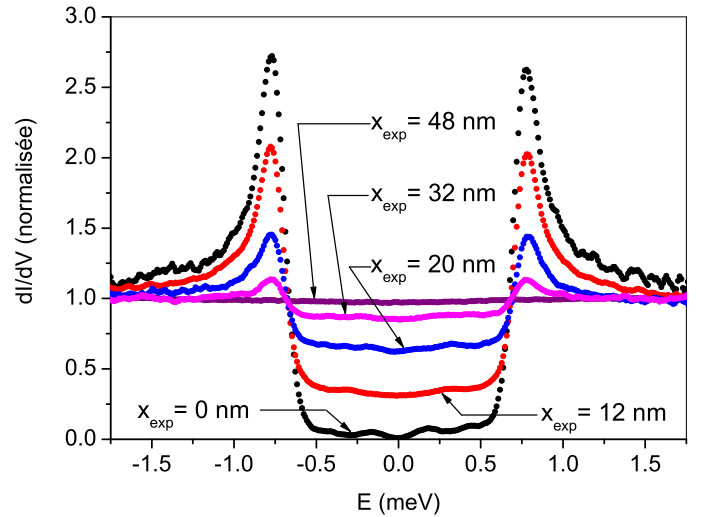


FIG. 7.12 – Évolution des spectres en franchissant la frontière entre un domaine supraconducteur ( $x_{exp} = 0 \text{ nm}$ ) et un domaine normal ( $x_{exp} = 48 \text{ nm}$ ).

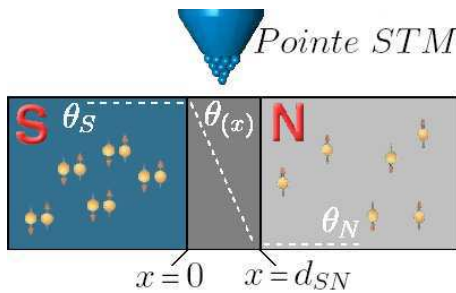
### 7.2.2 Description théorique

Il semble naturel de modéliser la paroi des domaines par une bi-couche [S-N] dans la limite diffusive, dont les épaisseurs  $d_S$  et  $d_N$  seraient infinies. L'interface est considérée comme parfaitement transparente, puisque les domaines supraconducteurs et normaux sont constitués du même matériau. L'équation d'Usadel 2.25 avec la relation 2.26 de raccord aux limites semble bien adaptée pour décrire l'évolution spatiale des spectres. Nous avons tenté d'ajuster les données expérimentales avec les courbes calculées théoriquement pour plusieurs jeux de paramètres, mais il s'est avéré impossible de reproduire, même de façon qualitative, l'évolution des spectres de la figure 7.12. Plusieurs explications peuvent être avancées :



1. La morphologie granulaire du film n'a pas été tenue en compte. La répartition statistique du désordre peut être influencée par la présence des grains, qui rendent le système anisotrope sur l'échelle de longueur considérée. En ce sens, la projection de l'équation d'Usadel sur une seule dimension peut être une approximation beaucoup trop grossière.
2. La longueur de cohérence supraconductrice, estimée à  $6,5 \text{ nm}$  est comparable avec le libre parcours moyen d'environ  $5 \text{ nm}$ . La limite diffusive n'est donc peut-être pas justifiée pour ce système. Toutefois, la résolution des équations d'Eilenberger dans le cas balistique ne permet pas non plus de reproduire les résultats expérimentaux [117]. Une description réelle du système se situe probablement à mi-chemin entre le cas purement balistique et diffusif.
3. Même si l'équation d'Usadel a été résolue de manière self-consistante, le potentiel effectif d'attraction  $\lambda_{(x)}$  a été choisi constant pour  $x \in [\text{S}]$  et nul pour  $x \in [\text{N}]$ . Sa variation spatiale est peut-être en réalité beaucoup plus compliquée, mais serait aussi certainement associée à une modification du paramètre d'ordre supraconducteur  $\Delta_{(x)}$ , ce qui ne semble pas être le cas selon les données expérimentales.

Toutefois, nous sommes parvenus à ajuster avec précision les spectres en considérant une variation linéaire de l'angle d'appariement  $\theta_{(x,E)}$  dans une zone intermédiaire de longueur  $d_{SN}$  séparant le métal supraconducteur du métal normal, soit :



$$\theta_{(x,E)} = \theta_S \times \left( \frac{d_{SN}-x}{d_{SN}} \right) + \theta_N \quad \text{avec} \quad (7.1)$$

$$\theta_{N(E)} = 0 \quad \text{et} \quad \theta_{S(E)} = \text{Arctg} \left[ \frac{\Delta}{-iE + \Gamma_{in}} \right]$$

Les spectres expérimentaux et ceux obtenus à l'aide de cette dernière relation sont représentés sur la figure 7.13. L'ajustement est excellent, même pour des courbes aussi peu linéaires. Il est important aussi de préciser que, contrairement à l'équation d'Usadel, l'expression 7.1 ne contient aucun paramètre ajustable : la valeur de  $\Delta$  et du paramètre de Dynes  $\Gamma$  dans  $\theta_S$  sont déterminés à partir du premier spectre supraconducteur en  $x = 0$ , la distance  $d_{SN}$ , estimée à partir de l'étalonnage du microscope et de l'image, ne joue qu'un rôle d'échelle. Les petites différences entre la position des spectres calculés  $x_{cal}$  et expérimentaux  $x_{esp}$  peuvent être expliquées par la rugosité de la surface qui modifie, par projection, la distance réelle  $x$ .

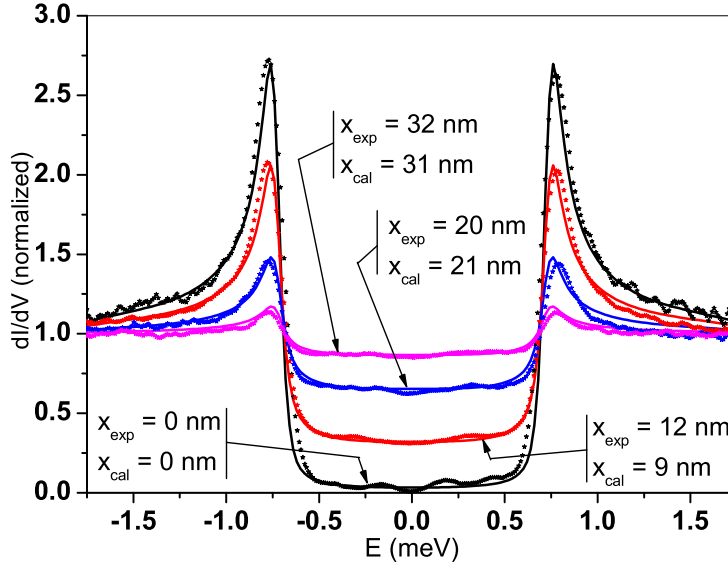


FIG. 7.13 – Ajustement des données expérimentales (courbes en pointillés) avec la relation 7.1 (courbes pleines).

Cependant, la relation 7.1 demeure une équation phénoménologique : nous ne connaissons pas, à l'heure actuelle, l'origine microscopique et les hypothèses de base permettant d'aboutir à cette équation. En particulier, la nature de la zone intermédiaire reste imprécise : elle n'est définie que par son épaisseur  $d_{SN}$  aux extrémités de laquelle les conditions aux limites sont imposées. Il pourrait s'agir d'une région amorphe entre des zones granulaires ou séparant deux phases cristallographiques différentes du TiN. Toutefois, il est intéressant de remarquer que si la longueur de cohérence  $\xi$  est très grande par rapport à  $d_{SN}$ , il est possible de retrouver l'équation phénoménologique précédente. En effet, en posant  $\Delta_{(x,E)} \equiv 0$  (et  $\Gamma_{sf} \equiv 0$ ) et en utilisant  $\xi = \sqrt{\hbar D / \Delta_s}$ , l'équation d'Usadel se réduit à  $\frac{\partial^2 \theta_{(x,E)}}{\partial x^2} = -\frac{2}{\xi^2} \times \left[ \frac{iE - \Gamma_{in}}{\Delta_s} \right] \sin \theta_{(x,E)}$ . Or, pour  $E \approx \Delta$  et  $\xi \gg d_{SN}$  ( $d_{SN}$  apparaît lors de l'intégration), il est possible de négliger le second terme. L'équation résultante  $\frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} = 0$  est équivalente à la relation 7.1 après une double intégration. Néanmoins, d'après nos mesures, cette hypothèse n'est pas respectée ( $\xi = 6,5 \text{ nm}$  et  $d_{SN} = 48 \text{ nm}$ ), sauf si l'on admet que la longueur de cohérence puisse varier spatialement : en effet,  $\xi$  a été déterminée à partir du champ critique  $H_{c2}$  et ne représente qu'une valeur moyennée sur tout l'échantillon.

Une autre explication est, a priori, envisageable : en admettant que la pointe du STM soit relativement émoussée, oxydée ou contaminée par des adsorbats isolants, l'effet tunnel n'est plus local et s'étend sur une distance  $d_t$  beaucoup plus grande que la frontière séparant les domaines. La pointe est donc sensible simultanément aux propriétés de la zone normale et supraconductrice dans des proportions qui dépendent de sa position par rapport à l'interface entre les zones. Toutefois, même si cette hypothèse permet de reproduire convenablement l'évolution des spectres, elle n'est pas compatible avec la résolution sub-nanométrique des images topographiques.

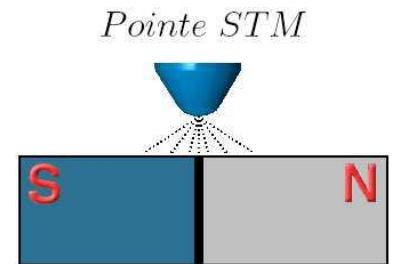


FIG. 7.14 – Effet tunnel de part et d'autre de l'interface NS.

### 7.3 Origine des domaines

Comment expliquer la coexistence de domaines supraconducteurs et normaux ? A priori, la répartition aléatoire des impuretés dans le nitrure de titane peut générer des zones plus ou moins désordonnées. Comme le potentiel d'attraction BCS  $\lambda_{(x)}$  dépend du degré de désordre [118], un tel système peut devenir inhomogène et naturellement exhiber des zones supraconductrices et métalliques [119]. Toutefois, selon cette hypothèse, nous observerions expérimentalement une large distribution de la valeur du gap en différents endroits selon le désordre, ce qui n'est pas le cas. Au contraire, il semble que l'échantillon soit constitué *d'îlots supraconducteurs ayant tous le même gap*, entourés d'une matrice de métal normal. Nous avons mentionné dans le chapitre précédent l'existence de deux phases cristallographiques du nitrure de titane : l'une (fcc) est supraconductrice et l'autre (hcp) reste métallique. Ainsi, bien que la deuxième phase n'ait pas été détectée par l'analyse aux rayons X, il est légitime de penser qu'elle peut être présente en petite quantité, surtout localisée en surface et peut expliquer la présence des zones normales. Cette interprétation, bien que séduisante, se heurte cependant à une difficulté majeure : pourquoi dans ce cas l'évolution de la densité d'états ne peut-elle pas être décrite correctement par l'équation d'Usadel ?

Mais une autre hypothèse peut être avancée. Dans le cadre de la transition supraconducteur-isolant, Feigel'man, Larkin et Skvortsov [120] ont étudié un modèle théorique  $2-D$  composé d'un réseau de grains supraconducteurs de diamètre  $\phi_g$  connectés les uns aux autres par l'intermédiaire d'une matrice de métal normal désordonné. La distance  $d_g$  séparant les grains est supposée grande ( $d_g \gg \phi_g$ ) et sa résistance correspondante faible ( $R_g \ll \hbar/e^2$ ). A température nulle, les fluctuations quantiques font transiter le système d'un état supraconducteur à un état métallique normal lorsque la conductance  $g$  de celui-ci est inférieure à une valeur critique  $g_c$  :

$$g_c \approx \left( \frac{1}{\pi} \ln \frac{d_g}{\phi_g} \right)^2 \quad (7.2)$$

De même, Spivack *et. al.* [121] ont considéré un modèle similaire mais pour lequel l'amplitude du paramètre d'ordre est autorisée à varier dans les grains du fait de leur petite taille ( $\phi_g < \xi$ ). D'après leurs résultats, à température nulle, la transition d'un état supraconducteur à un état métallique normal dépend de la concentration  $C_g$  des grains et de leur taille.

Le film de nitrure de titane étudié ne peut être décrit complètement par l'un ou l'autre des modèles précédents, d'abord parce qu'il s'agit d'un système  $3-D$ , ensuite car nous n'avons aucune indication concernant les paramètres à implémenter tels que la concentration des grains supraconducteurs, leur taille, la conductance  $g$  du métal normal etc... Toutefois, en suivant l'idée principale de ces modèles, à savoir que la transition supraconducteur-métal est reliée à des critères "morphologiques" du film ( $d_g$ ,  $\phi_g$  ou  $C_g$ ), *il est possible que les fluctuations quantiques, à l'échelle mésoscopique, soient responsables de la formation spontanée de domaines  $[S]$  ou  $[N]$  en fonction de la répartition statistique des grains et de leur couplage. Dans ce cas, nous nous attendons à observer partout dans les zones supraconductrices la même valeur du gap  $\Delta$ .*

Par exemple, considérons le film de nitrure de titane désordonné représenté sur la figure 7.15. Le désordre (atomes d'azote en excès ou lacunes de titane) est surtout présent aux joints de grains, mais peut être non uniformément réparti selon les grains qui sont de tailles

et de formes variées et dont l'environnement change. A basse température, lorsque les grains deviennent supraconducteurs, certains domaines transiteront entièrement dans l'état supraconducteur, avec un même gap  $\Delta$ , tandis que d'autres resteront métalliques en fonction des paramètres locaux  $C_g$ ,  $\phi_g$ ,  $d_g$  et  $g$ . Les fluctuations quantiques, à l'origine de cette transition, rendent en même temps l'équation d'Usadel non appropriée, car basée initialement sur un traitement de type "champ moyen".

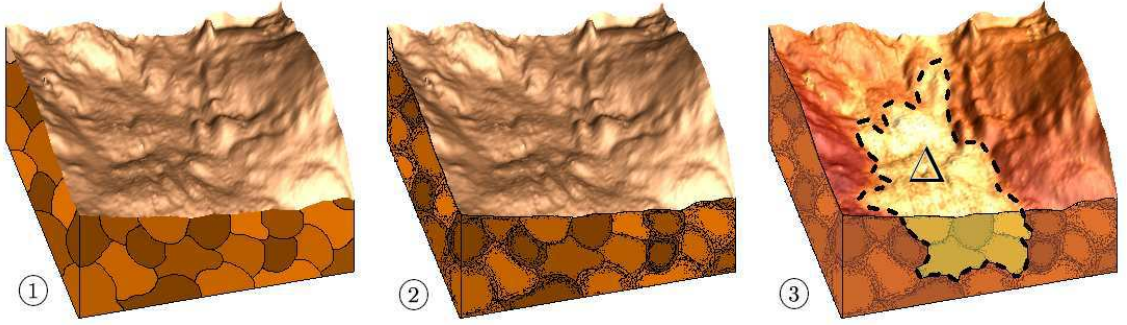


FIG. 7.15 – ① Film supraconducteur, granulaire et désordonné. La répartition des grains, leur taille, leur forme etc... peut changer selon les endroits dans l'échantillon. ② Le désordre est concentré aux joints de grains de façon aléatoire, la conductance  $g(r)$  peut varier spatialement. ③ A  $T < T_c$ , les fluctuations quantiques rendent la supraconductivité instable et des zones supraconductrices ou normales apparaissent spontanément.

Afin de mieux comprendre l'origine de la formation des domaines N-S et l'évolution des spectres, il serait intéressant, par la suite, d'examiner leur comportement en fonction de la température ou en fonction d'un champ magnétique extérieur.

## 7.4 Film proche de la SIT

Caractéristiques du film mince de nitrure de Titane étudié au STM	
$Nom$	NH63 centre
$R_{\square}$ (300 K)	$\simeq 2000 \Omega$
$R_{\square}$ (1, 2 K)	$\simeq 8400 \Omega$
Épaisseur	$< 10 nm$
$T_c$ (mes. $R(T)$ )	$\simeq 400 mK$

Afin de mieux comprendre les mécanismes de la T.S.I. pour le nitrure de titane, nous avons tenté de caractériser un film très mince proche de la transition. L'échantillon analysé avec le STM (NH63-centre) provient de la même plaque que celui pour lequel une double ré-entrance de la résistivité a été observée par des mesures de magnéto-transport (NH63-bord, voir section 6.2.3). Toutefois, les caractéris-

tiques des échantillons (notamment l'épaisseur) prélevés au bord et au centre de la plaque sont légèrement différentes. Les deux films ne sont donc pas *rigoureusement* les mêmes. Le tableau ci-contre indique les caractéristiques de l'échantillon étudié dans ce chapitre.

Malheureusement, à basse température (100 mK), les conditions expérimentales n'ont pas permis d'obtenir une bonne qualité d'image pour la topographie. La valeur élevée de la résistance par carré du film, combinée avec la présence d'une couche naturelle d'oxyde en surface implique certainement une résistance tunnel globale trop forte par rapport aux capacités du STM. Les mesures spectroscopiques, au contraire, ont pu être réalisées dans de bonnes conditions.

Globalement, nous avons observé à peu près partout à la surface des spectres similaires à celui présenté sur la figure 7.16. En de rares endroits, quelques spectres indiquaient la présence de propriétés supraconductrices (Fig. 7.17). A l'aide d'un ajustement théorique BCS, le gap a été estimé à  $0,18 \text{ meV}$ , la température électronique à  $200 \text{ mK}$  et un fort paramètre de Dynes  $\Gamma = 0,2 \text{ meV}$  comparable au gap, traduisant une disparition très prochaine des propriétés supraconductrices [122]. Les mesures de transport donne une température critique mal définie, aux alentours de  $T_c \sim 1,1 \text{ K}$ . Bien que nous n'ayons pas pu le voir directement à l'aide des images, cet échantillon semble, lui aussi, être inhomogène quant aux propriétés supraconductrices.

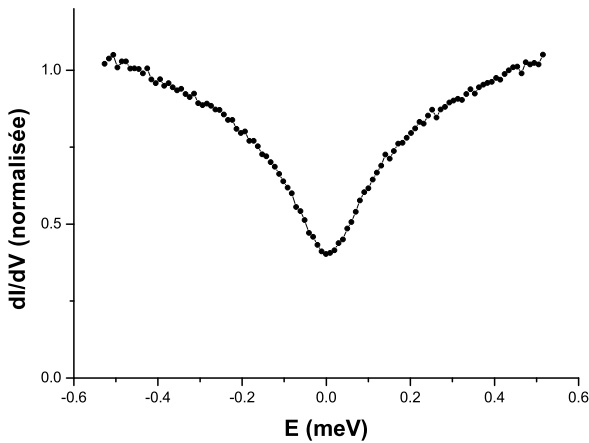


FIG. 7.16 – Forme de spectre observée presque partout à la surface de l'échantillon.

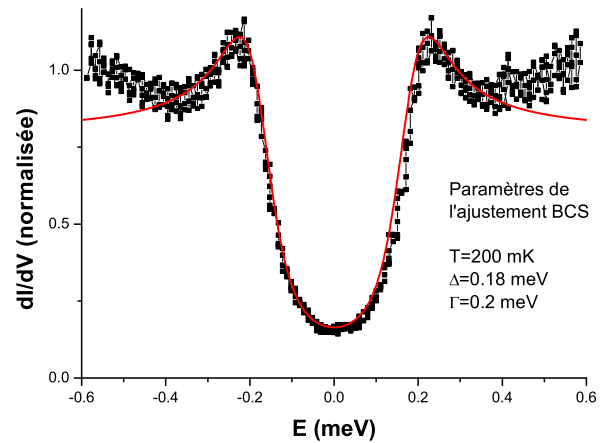


FIG. 7.17 – Spectres indiquant la présence de propriétés supraconductrices locales.

Revenons au spectre de la figure 7.16 : la diminution de la conductivité tunnel aux faibles énergies (*anomalie à tension nulle*) est une signature des interactions électroniques dans un système désordonné [123]. Typiquement, il s'agit d'un mécanisme de blocage de Coulomb à travers l'effet tunnel. La théorie perturbative d'Altshuler et Aronov[124], en limite diffusive, indique que le blocage est renforcé surtout aux faibles tensions de biais et fait apparaître une singularité dans les spectres de conductance tunnel. Dans les systèmes sales proches de la transition métal-isolant, l'anomalie est très accentuée du fait du désordre. En présence d'un champ magnétique, cette anomalie peut augmenter encore et ouvrir un *gap de Coulomb* [125]. Typiquement, le passage d'un électron par effet tunnel peut se décomposer en deux étapes : d'abord l'électron franchit la barrière de potentiel, puis il s'étale dans la mer d'électrons de la deuxième électrode. Le temps de traversée de la barrière étant très court par rapport au temps de relaxation, les électrons des électrodes en regard n'ont pratiquement pas le temps d'interagir pendant cette étape. Ainsi, juste après le transfert tunnel de l'électron, un potentiel électrostatique important se forme quasi-instantanément, dû à la fois à l'électron tunnel lui-même et au trou qu'il a laissé derrière lui. Si la résistivité des électrodes est grande, la relaxation du système prend du temps pendant lequel d'autres transferts par effet tunnel sont bloqués. Ce temps diverge aux faibles tension de biais ( $t_{relax} \propto e/V$ ). Nous avons mesuré le comportement de cette anomalie en fonction de la température, les données expérimentales sont reportées dans la figure 7.18.

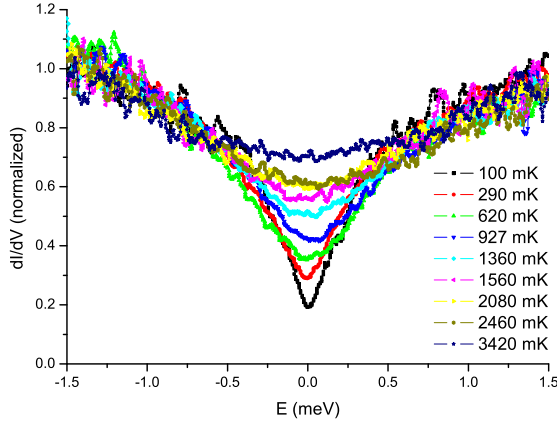


FIG. 7.18 – Courbes expérimentales montrant l'évolution de l'anomalie à 0 V en fonction de la température. Les courbes ont été normalisées à 1 pour  $E = \pm 1,5 \text{ meV}$ .

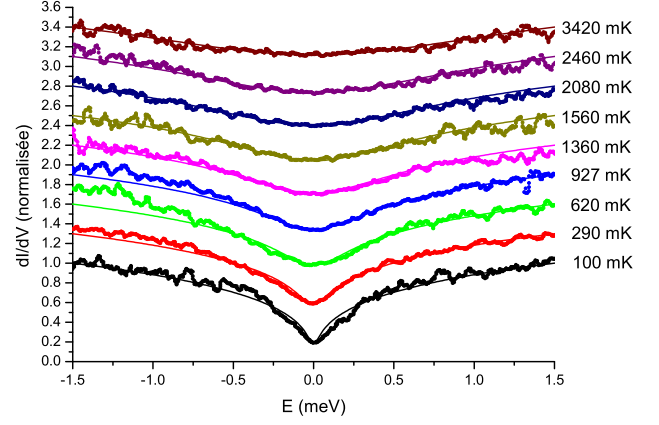


FIG. 7.19 – Évolution de l'anomalie à 0 V en fonction de la température et ajustement théorique avec l'équation 7.3. Pour la lisibilité, les courbes successives ont été décalées de 0,3 meV.

L'ajustement des courbes expérimentales (Fig. 7.19) a été réalisé en résolvant l'équation 7.3 à partir d'un modèle 2D [126].

$$\frac{\rho(E, T)}{\rho_0} \approx \frac{2k_B T}{\hbar} \coth\left(\frac{E}{2k_B T}\right) \times \int_{\tau_0}^{\infty} \frac{\sin(Et/\hbar)}{\sinh(\pi k_B T t/\hbar)} \cdot \exp\left[-\frac{r_0}{4} \ln(t/\tau_0) \ln(t/\tau_1)\right] dt \quad (7.3)$$

avec

$$\rho_0 = \frac{m}{2\pi\hbar^2} \quad , \quad r_0 = 1/2\pi^2 v_F \hbar \rho_0 \ell_m \quad \text{et} \quad \tau_0 = \ell_m/v_F$$

$\tau_0$  correspond au libre temps moyen et  $\tau_1$  au temps d'interaction électron-électron.  $r_0$  est un paramètre calculé à partir des deux quantités précédentes. La relation donnant  $\tau_1$  en fonction de  $\tau_0$ ,  $\ell$  et  $\kappa$  (vecteur d'onde d'écrantage de Thomas-Fermi) de la référence [126] a été abandonnée car les valeurs de  $\tau_1$  ainsi calculées se sont avérées beaucoup trop faibles ( $\sim 10^{-20} \text{ s}$ ) et dénuées de sens physique. Le fait que le film de nitrure de titane étudié ait un libre parcours moyen bien inférieur à son épaisseur lui confère peut-être un caractère 3D, expliquant l'échec de la relation précédente uniquement valable dans le cas 2D. La vitesse de Fermi et le libre parcours moyen ont été extraits à partir de la référence [111] pour le nitrure de titane. Ils correspondent donc à la résistivité  $\rho$  et au coefficient de diffusion  $D_0$  obtenu à partir des mesures de transport pour  $T > T_c$  (voir tableau). Finalement,  $\tau_1$  constitue l'unique paramètre ajustable permettant d'ajuster les données expérimentales avec les courbes théoriques<sup>1</sup>. Le temps d'interaction électron-électron a été estimé à  $\tau_1 = 3 \times 10^{-16} \text{ s}$ , soit une énergie correspondante d'environ  $\epsilon = \hbar/\tau_1 = 2,2 \text{ eV}$ .

<sup>1</sup>En toute rigueur, la normalisation des courbes est arbitraire et constitue un troisième paramètre ajustable. Sur le domaine d'énergie mesuré ( $\pm 1,5 \text{ meV}$ ), les courbes expérimentales n'atteignent pas une valeur de saturation (densité d'états plate). Nous avons donc normalisé les courbes expérimentales et théoriques à 1 pour l'énergie ( $\pm 1,5 \text{ meV}$ )

Paramètres de l'ajustement	
$\tau_0$ (libre temps moyen)	$1,8 \times 10^{-15} \text{ s}$
$\tau_1$ (temps d'interaction)	$3 \times 10^{-16} \text{ s}$
$v_F$ (vitesse de Fermi)	$4,3 \times 10^5 \text{ m.s}^{-1}$
$\ell_m$ (libre parcours moyen)	7,8 Å
$D_0$ (coefficient de diffusion)	$1,1 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$
$\rho$ (résistivité)	$1,1 \text{ m}\Omega.\text{cm} (*)$
(*) Selon le modèle de Drude	

## 7.5 Discussion

Le ratio  $\Delta/k_B T_c$  pour les trois films étudiés ( $R_{\square}^{T_{amb.}} = 27 \Omega$ ,  $R_{\square}^{T_{amb.}} = 135 \Omega$ ,  $R_{\square}^{T_{amb.}} = 2000 \Omega$ ) sont quasiment égaux à 1,81, 1,84 et 1,90 respectivement. Il semblerait donc que la température critique des films diminue dans les mêmes proportions que le gap, ce qui supporte l'observation du comportement de type "film désordonné homogène" lors des mesures de transport (Fig. 6.6). Néanmoins les études menées avec le STM indiquent la présence naturelle de domaines supraconducteurs et normaux. Ceux-ci rendent les films inhomogènes, ou encore "granulaires", vis à vis de leur propriétés électroniques. Les fluctuations quantiques permettent d'expliquer la formation de tels domaines, où le gap est unique pour toutes les zones supraconductrices. Cette hypothèse pourrait aussi être compatible avec l'évolution atypique des spectres observée au franchissement de la frontière entre deux domaines S et N. En effet, selon A. Altland et P.M. Ostrovsky [127], la prise en compte des fluctuations quantiques modifie les équations de l'effet de proximité usuel. Pour un film très mince, proche de la T.S.I., la présence d'un creux aux faibles énergies dans la densité d'états indique l'existence d'interactions électroniques fortes, renforcées par le désordre, et constitue un signe précurseur d'une transition vers un état isolant. Néanmoins quelques poches de supraconductivité continuent de subsister et peuvent expliquer l'effet de double (ou multiple ?) ré-entrance de la résistivité en fonction du champ magnétique observé pour cet échantillon. En effet, il semble raisonnable d'admettre que les propriétés de transport sont déterminées par l'arrangement local des domaines supraconducteurs, qui peuvent constituer ainsi un chemin de percolation. Proche de la T.S.I., les fluctuations mésoscopiques qui affectent la sensibilité au champ magnétique des interférences électroniques locales au sein des zones les plus affaiblies des chemins de percolation sont susceptibles d'induire des variations macroscopiquement observables de la résistivité, notamment sous la forme de multiples ré-entrances [114].

# Conclusion et perspectives

A l'interface entre un métal supraconducteur (S) et un métal normal (N), la réflexion d'Andreev est un processus par lequel un électron incident de N est rétro-réfléchi en un trou qui, en première approximation, se propage selon la même trajectoire que celle de l'électron mais en sens inverse. Dans ce processus, électrons et trous restent cohérents et peuvent interférer sur des distances de quelques centaines de nanomètres, modifiant ainsi localement les propriétés électroniques du métal normal. Bien que cet effet de proximité ait déjà été étudié depuis de nombreuses années, celui-ci a connu dernièrement un regain d'intérêt, favorisé notamment par l'amélioration rapide des procédés de salle blanche pour la fabrication des échantillons et par le développement de nouvelles techniques expérimentales très performantes, comme par exemple le microscope à effet tunnel cryogénique.

Dans cette optique, nous avons amélioré et adapté un STM construit au laboratoire pour l'étude des propriétés électroniques locales des systèmes [S-N], où N est de taille mésoscopique. Nous avons, entre autre, fixé le scanner du STM à une table de déplacement nanométrique X-Y, nous permettant ainsi de positionner la pointe sur une surface de l'ordre de  $2 \times 2 \text{ mm}^2$ . Ceci nous a permis de localiser et d'étudier rapidement plusieurs structures individuelles sur le même échantillon. Nous avons montré que cette table fonctionne jusqu'à  $1 \text{ K}$  environ et ne perturbe pas les performances du STM (rapport signal sur bruit, résolution). La longueur du tube piézo-électrique, faisant office de scanner, a aussi été ajustée de manière à obtenir un champ maximum d'imagerie légèrement supérieur à la taille des systèmes [S-N], tout en conservant la résolution atomique. Pour s'affranchir des artefacts d'imagerie STM, notamment des effets de pointe multiple parfois très prononcés en raison de la forte rugosité des échantillons, nous avons testé et développé une technique d'affinement des pointes basée sur le principe de l'électroérosion. Celle ci permet d'obtenir rapidement et facilement des pointes dont le rayon de courbure peut atteindre  $300 \text{ nm}$  environ au minimum. Alors que les premiers résultats se sont révélés encourageants, il reste cependant à améliorer la rentabilité et la fiabilité de cette technique, principalement en stabilisant davantage le courant d'électrolyse et en menant des études extensives visant à déterminer les conditions optimales de l'électroérosion. Concernant l'aspect cryogénique, nous utilisons deux systèmes pour refroidir le STM et l'échantillon. Le premier est un cryostat à hélium pompé atteignant la température minimum de  $1,6 \text{ K}$ . Sa facilité de mise en oeuvre permet des études préliminaires simples et rapides. Le deuxième est un réfrigérateur à dilution renversé (SIONLUDI) permettant d'obtenir une température de travail de l'ordre de  $100 \text{ mK}$ , à laquelle la résolution énergétique est nettement améliorée. De plus, nous avons installé une bobine de champ supraconductrice directement sur l'étage à  $100 \text{ mK}$  du réfrigérateur à dilution, au même niveau que le STM, sans altérer (ou très peu) sa thermalisation. Bien que le fil fragilisé de la bobine nous limite à l'heure actuelle à seulement  $250 \text{ mT}$ , son futur remplacement devrait permettre grâce à cette installation d'étudier les propriétés des échantillons sous un champ magnétique pouvant en théorie atteindre plus de  $1 \text{ T}$ . Enfin, pour



étendre davantage nos capacités d'analyse des résultats, un des objectifs à moyen terme est de développer au laboratoire une électronique de contrôle du STM entièrement paramétrable, plus rapide et plus performante que celle utilisée au cours de cette thèse. Cette solution pourra aussi permettre d'améliorer considérablement le rapport signal sur bruit des acquisitions spectroscopiques et accélérer leur traitement en temps réel, en s'inspirant par exemple des algorithmes de traitement décrits la fin du chapitre 1. La bande passante du signal pourrait aussi être considérablement augmentée en réalisant un pré-amplificateur fonctionnant à basse température.

La fabrication des échantillons a occupé une large partie du temps consacré à cette thèse. L'objectif était de réaliser artificiellement des îlots de métal normal, de taille et de forme bien définies, en contact avec un supraconducteur, afin d'étudier les effets du confinement des excitations dans N. Les faibles dimensions requises pour les structures, typiquement quelques centaines de nanomètres, nous ont imposé l'utilisation de la lithographie électronique. Nous avons choisi d'utiliser le niobium comme matériau supraconducteur et le cuivre ou l'or pour le métal normal. Dans un premier temps, nous avons décidé de réaliser les échantillons en utilisant la technique du lift-off. Mais ce procédé de fabrication s'est avéré incompatible avec les contraintes très sévères associées à l'utilisation d'un microscope à effet tunnel. En particulier la mauvaise adhérence des structures métalliques avec le supraconducteur constitue un problème rédhibitoire. Nous avons ensuite opté pour une méthode où les motifs sont définis en gravant le matériau à travers un masque de résine négative. Nous avons alors imaginé deux procédés. Dans le premier cas, une bi-couche [Nb-Cu ou Au] est réalisée *in situ*, assurant une bonne interface [S-N], puis la couche supérieure de métal normal est gravée en faisant ressortir les motifs. Ainsi, les structures apparaissent en relief au dessus de la couche niobium. Dans le deuxième cas, les motifs de métal normal sont définis avant le dépôt final de niobium et le nettoyage de l'échantillon. Cette fois-ci les structures apparaissent comme enterrées dans le supraconducteur. Ces deux méthodes se sont révélées compatibles avec l'utilisation du STM cryogénique, toutefois le nettoyage final de l'échantillon est encore imparfait, laissant quelques traces de résidus de résine qui peuvent éventuellement gêner l'observation et les mesures spectroscopiques. Actuellement, des essais de polissage sont en cours pour tenter d'obtenir un meilleur état de surface. Cependant d'autres solutions de fabrication, actuellement à l'étude, pourraient être explorées. Nous pouvons citer par exemple l'utilisation de la technique de dépôt par évaporation sous angle à travers un masque de résine suspendu ; ou bien la technique dite "de planarisation" basée sur la gravure à vitesse égale de la résine et des métaux ; ou encore l'inclusion artificielle de cristaux métalliques dans le supraconducteur pendant sa croissance.

Dans un système [S-N], les prédictions théoriques indiquent que les propriétés du métal normal devenu supraconducteur par proximité dépendent beaucoup de sa taille et de sa géométrie. Dans le cas où le métal normal est considéré comme semi-infini, c'est à dire de dimensions grandes devant la longueur de cohérence, celui-ci présente un pseudo-gap dans sa densité d'états qui se referme à mesure que l'on s'éloigne de l'interface. Cet effet a déjà été étudié expérimentalement dans le cas diffusif et est bien décrit par l'équation d'Usadel. Si le métal normal est de taille finie, un mini-gap indépendant de la position et inversement proportionnel au temps de séjour des quasi-particules dans N est prédit. Cependant, peu de données expérimentales traitant de ce cas sont disponibles de nos jours. Les études STM réalisées avec les échantillons précédemment décrits ont permis d'entrevoir indirectement la présence du mini-gap, mais la température de travail à 1,6 K n'apporte pas la résolution énergétique nécessaire pour établir de façon définitive ce résultat. Par faute de temps, nous

---

n'avons pas eu l'occasion de refroidir à plus basse température ce même échantillon, il s'agit toutefois d'un des objectifs à court terme, surtout depuis que l'étude préliminaire a démontré sa faisabilité. Nous avons aussi étudié les propriétés électroniques des motifs N enterrés dans le supraconducteur. En admettant l'hypothèse d'un régime balistique des électrons, les propriétés spectrales des motifs sont décrites par la physique des billards d'Andreev. On distingue alors principalement deux limites : soit la dynamique du billard est intégrable, auquel cas sa densité d'états ne s'annule jamais ; soit elle est chaotique et un mini-gap d'amplitude proportionnelle à l'énergie de Thouless est présent. Dans notre cas, les résultats ne peuvent être interprétés qu'en considérant une dynamique mixte (à la fois chaotique et intégrable) pour la cavité de métal normal. Toutefois, beaucoup d'informations contradictoires et d'interrogations demeurent encore. D'autres expériences similaires, en variant les dimensions et la forme des motifs sont évidemment nécessaires pour conclure. En régime balistique, le confinement des quasi-particules dans le métal normal fait apparaître des singularités sous la forme de pics dans la densité d'états du système. Elles sont reliées à des phénomènes d'interférences électroniques, ayant lieu selon des trajectoires semi-classiques constituées de plusieurs aller-retours entre les surfaces et interfaces du système. La position énergétique de ces singularités dans la densité d'états est donnée par la relation de De Gennes  $S^t$ James. Expérimentalement, nous avons observé des pics de conductance différentielle dans de nombreux spectres acquis au voisinage d'un motif ayant la forme d'un carré évidé, ainsi qu'à l'intérieur d'un motif en triangle. Certaines de leurs caractéristiques sont en faveur de la présence d'états liés de De Gennes  $S^t$ James, néanmoins d'importants efforts expérimentaux sont encore nécessaires pour corrélérer définitivement ces pics avec la géométrie du système.

Au cours de cette thèse, nous nous sommes aussi intéressés à la transition supraconducteur isolant (T.S.I.), approfondissant ainsi une étude déjà entamée au laboratoire. Lorsque du titane est déposé par pulvérisation cathodique sous débit d'azote, il se forme un composé de nitrure de titane, ayant des propriétés supraconductrices avec une température critique de l'ordre de  $4.7\text{ K}$ . En augmentant progressivement le débit d'azote ou en réduisant l'épaisseur des films, les échantillons supraconducteurs transitent dans un état isolant. Deux scénarii sont alors envisageables : si le film possède une morphologie granulaire, la localisation des paires de Cooper dans les grains et les fluctuations de phase supraconductrice associées sont responsables de la perte de cohérence sur les longues distances, détruisant la supraconductivité ; si le film est désordonné de façon homogène, le potentiel d'attraction BCS entre les électrons des paires de Cooper est progressivement atténué par l'interaction Coulombienne, elle-même renforcée par le désordre. Dans le cas de nos échantillons, les mesures de magnéto-transport ont révélé des propriétés appartenant à l'un et l'autre des deux mécanismes de la T.S.I. décrits précédemment. Afin d'apporter des informations complémentaires, nous avons étudié quelques unes de ces couches par STM à basse température. Pour des échantillons relativement épais, c'est à dire supraconducteur et loin de la transition, nous observons la co-existence de domaines métalliques normaux et supraconducteurs, tantôt corrélés à la topographie de surface, tantôt indépendants. Nous avons entre autre vérifié que les propriétés supraconductrices de ces îlots sont correctement décrits par la théorie BCS. Bien que de nombreuses autres expériences soient nécessaires pour établir un résultat statistique fiable, les premières caractérisations indiquent que la densité de domaines supraconducteurs diminue à mesure que l'épaisseur des films est réduite, c'est à dire lorsque ceux-ci se rapprochent de la T.S.I. Nous avons aussi observé, pour ce matériau, des propriétés électroniques inhomogènes remarquables : en acquérant des spectres de conductance différentielle tunnel à plusieurs distances d'une interface [S-N] formée par les domaines, nous avons constaté que l'évolution spatiale de la densité d'états dans N ne peut pas être décrite

par l'équation d'Usadel, contrairement au cas des systèmes hybrides classiques fabriqués artificiellement. En particulier, les pics dans la densité d'états BCS restent ancrés à  $\epsilon = \pm\Delta$  pendant que leur amplitude diminue et tandis que le fond des spectres (densité d'états à  $|\epsilon| < \Delta$ ) se rapproche des caractéristiques d'un métal normal en s'élevant progressivement, il demeure toujours strictement plat. Nous sommes néanmoins parvenus à reproduire précisément l'évolution des spectres à partir d'une équation phénoménologique, sans paramètre ajustable, où l'angle d'appariement  $\theta_{(x,E)}$  (variable complexe de paramétrisation reliée à la densité d'états locale par  $\rho_{(x,E)} \propto \Re[\text{Cos}\theta_{(x,E)}]$ ) varie linéairement le long de la distance sur laquelle évolue les spectres. A l'heure actuelle, le modèle théorique et les hypothèses de base permettant d'aboutir à cette équation restent encore à définir. Comme nous n'observons nulle part aucune variation du "gap" supraconducteur, il semblerait que les propriétés électroniques inhomogènes du nitrure de titane proviennent de la transition locale de zones supraconductrices en zones normales, sous l'effet des fluctuations quantiques et en fonction de la répartition statistique des grains et de leur couplage. Ce modèle est compatible avec l'effet de double ré-entrance de la résistivité observé lors de mesures de transport sous champ magnétique et avec l'effet de proximité atypique. En examinant un film plus mince, proche de la T.S.I., nous avons observé sur une grande partie de la zone étudiée la présence d'une anomalie au niveau de Fermi dans la densité d'états, ainsi que quelques spectres supraconducteurs très affaiblis par rapport à ceux obtenus sur des couches plus épaisses. De telles propriétés électroniques sont caractéristiques d'un métal très désordonné ayant une faible conductance et ont pu être décrites de façon très satisfaisante par un modèle théorique  $2D$ . L'ajustement théorique de l'anomalie à faibles énergies a permis d'extraire le temps d'interaction électron-électron. En remarquant que ce dernier est proche du libre temps moyen, nous en déduisons la présence de fortes interactions électroniques dans cet échantillon.

Les capacités de caractérisation remarquables et les innombrables recherches pouvant être menées à l'aide du microscope à effet tunnel ne sont plus à démontrer. Il présente en effet l'avantage de combiner à la fois des possibilités d'observation et de sonde locale extrêmement précise, lui conférant indéniablement une place de choix parmi les techniques utilisées pour l'étude des systèmes mésoscopiques. Cet outil est d'ailleurs particulièrement adapté à l'étude des billards d'Andreev, dont la physique est encore relativement jeune et où beaucoup de résultats expérimentaux sont attendus. Il peut aussi, comme nous l'avons démontré avec les expériences menées sur le nitrure de titane, apporter des informations essentielles sur l'origine microscopique de nombreux effets physiques observés macroscopiquement par des techniques d'analyse plus traditionnelles.

# Gestion de la thèse

En physique, la durée nominale d'une thèse est de trois années. C'est généralement très court pour l'objectif à atteindre (défini dans le sujet de thèse) et un minimum de planification est indispensable. Ainsi, il convient de gérer la thèse comme un projet, en prenant en compte les résultats à obtenir ou déjà obtenus, les délais et les ressources mises à notre disposition (humaines, matérielles et budgétaires). L'évaluation et l'anticipation des risques contribuent aussi de manière très importante à la réalisation des objectifs. Conduire correctement un projet se résume à savoir piloter la cohérence entre toutes ces notions.

Un projet associé à une thèse est généralement "fractal", c'est à dire qu'il peut être décomposé de multiples fois en sous-projets, chacun pouvant être géré plus ou moins individuellement en évaluant comme précédemment les résultats, les délais, les ressources et les risques. Toutefois chacun est unique : selon qu'il s'agisse d'un projet de recherche, de réalisation ou de logistique par exemple, le poids et les marges associés aux éléments ci-dessus devront être plus ou moins importants. Il est possible alors de classer les projets selon quatre grandes catégories : ils peuvent être "flexibles" ou "rigides", "temporaires" ou "pérennes".

Évidemment, en fonction des aléas et des types de projets, ceux-ci sont plus ou moins évolutifs. Les objectifs atteints en fin de projet peuvent être très différents de ceux initialement fixés. C'est notamment le cas du projet de recherche qui demande des qualités de souplesse, de créativité et de flexibilité. Ce chapitre présente, entre autre, la manière avec laquelle j'ai organisé ma thèse, en appliquant au maximum les principes de la gestion de projet. Finalement, la dernière section dresse le bilan de mes compétences acquises au cours de cette thèse.

### 7.5.1 Objectifs et organisation de la thèse

Le sujet de ma thèse "*Étude de la cohérence quantique dans les systèmes supraconducteur-métal normal par microscopie et spectroscopie à effet tunnel*" a un caractère tout à fait fondamental. Il s'agit avant tout d'un travail de recherche principalement destiné à la communauté scientifique, permettant d'élargir notre connaissance des propriétés de la matière condensée aux plus petites échelles. Mais il s'inscrit aussi dans une future réalité économique : la micro-électronique de demain sera peut-être basée sur l'utilisation de circuits hybrides combinant des métaux supraconducteurs et normaux. Avec le développement de la miniaturisation, il deviendra alors nécessaire de comprendre parfaitement les phénomènes physiques élémentaires de ces nouveaux composants électroniques.

L'objectif scientifique initial de cette thèse consiste à étudier le comportement électronique de nano-structures métalliques normales en contact avec un supraconducteur. Il peut être divisé en trois sous-objectifs selon la nature du travail à effectuer :

1. Sous-objectif "Échantillon". Il s'agit de réaliser des échantillons de la meilleure qualité possible. Les procédés classiques de salle blanche seront utilisés afin d'atteindre les tailles nanométriques requises.
2. Sous-objectif "S.T.M." : Il consiste à utiliser, maintenir en état de marche et optimiser l'outil expérimental permettant de mener à bien ces études : le microscope à effet tunnel.
3. Sous-objectif "Cryogénie". Les études à basse température ne sont pas seulement imposées par l'utilisation de métaux supraconducteurs, mais aussi pour s'affranchir au maximum des effets thermiques en augmentant la résolution énergétique de nos mesures et en garantissant la cohérence quantique.

Ces trois sous-objectifs sont très imbriqués les uns aux autres et ne peuvent être considérés comme totalement indépendants. Par exemple certaines modifications du STM pourront avoir de fortes répercussions sur l'aspect cryogénique, qui devra éventuellement être lui aussi modifié en conséquence. Ou encore, lorsqu'une expérience fournit des résultats très médiocres, faut-il remettre en cause la qualité de l'échantillon ou bien est-ce dû à une dégradation des performances du S.T.M. ? A chaque fois qu'un problème survient ou qu'il s'agit de réaliser un changement, il convient de reconsidérer ces trois sous-objectifs simultanément et de mener tous les tests préliminaires possibles. De la même manière que précédemment, chacun de ces trois sous-objectifs est encore divisé en plusieurs projets, cependant nous ne les détaillerons pas par soucis de clarté. Mentionnons enfin que l'objectif final ne pourra être atteint que lorsque l'ensemble des sous-objectifs précédemment cités auront été réalisés.

Cette thèse constitue avant tout un travail d'équipe qui réunit les chercheurs, les étudiants et les techniciens du laboratoire étant tous intéressés, de près ou de loin, par les résultats à venir. Étant le principal acteur du projet, j'ai participé à tous ses aspects et j'ai bénéficié d'une vision permanente de notre progression dans les différents sous-objectifs à atteindre. Une réunion hebdomadaire permettait de discuter des problèmes rencontrés et de définir les différentes orientations à suivre. Certains points n'ayant pas pu être anticipés ou des dysfonctionnements imprévisibles ont toujours fait l'objet d'une analyse particulière lors de ces réunions. Par ailleurs, pour une meilleure maîtrise des procédés et un suivi efficace, j'ai systématiquement rédigé des documents (description et résultats des expériences,

---

protocoles expérimentaux, fiches de suivi) disponibles à tous et servant de base de travail.

La thèse constitue aussi une période sur laquelle j'ai eu l'opportunité d'approfondir mes connaissances ou bien de me former dans de nouveaux domaines, scientifiques ou non. Tout d'abord, en travaillant dans un centre nucléaire, j'ai été particulièrement sensibilisé à la sécurité au travail. Les deux principaux risques auxquels j'étais soumis en laboratoire concernaient la manipulation de fluides cryogéniques (risques de brûlures et d'explosion) ainsi que le risque électrique avec, en particulier, l'utilisation de hautes tensions. Dans le cadre des formations de l'école doctorale, j'ai eu aussi l'occasion de participer à la fin de la première année à une formation intitulée "les doctoriales" permettant de mieux connaître la place de la recherche dans le secteur des entreprises privées et de mieux apprécier les différentes possibilités de carrière. Dans le domaine scientifique, j'ai participé au début de ma thèse à un stage sur les différentes techniques de microscopie de champ proche incluant le microscope à effet tunnel. J'ai aussi suivi des cours d'introduction au langage C++, qui m'ont permis par la suite de réaliser les algorithmes de traitement des données décrits dans le chapitre 1. Enfin, j'ai aussi eu l'opportunité d'enseigner en apportant un soutien scolaire en physique à des étudiants en première année de l'école préparatoire polytechnique de Grenoble. La transmission du savoir, dans un tel contexte, est très formatrice : elle nécessite un travail important de préparation et impose d'approfondir sans cesse ses propres connaissances pour répondre au mieux aux questions des élèves.

## 7.5.2 Moyens matériels et humains

Le laboratoire dispose de la majorité des équipements nécessaires à la réalisation du projet. En particulier, le microscope à effet tunnel ainsi que les deux systèmes cryogéniques (SIONLUDI et cryostat à 1,6 K) étaient déjà présents et en état de marche dès mon arrivée dans l'équipe. Il a toutefois fallu apporter quelques modifications techniques pour les besoins du projet, notamment en installant au microscope une table de déplacement micrométrique X-Y, puis, plus tard, une bobine de champ magnétique dans le réfrigérateur à dilution. Plusieurs autres améliorations ou réparations ont été réalisées tout au long de la thèse, nous pouvions compter alors sur les conseils d'un ingénieur d'étude. La plupart des petites pièces mécaniques ont été réalisées dans l'atelier du laboratoire, celles nécessitant des techniques de fabrication particulières ont été fabriquées à l'extérieur du centre par des entreprises spécialisées.

Nous disposions aussi au laboratoire d'une salle blanche nommée P.R.O.M.E.S., à caractère très expérimental et adaptée à la fabrication de nos échantillons. Celle-ci possède des équipements de lithographie optique et électronique ; permet de déposer par pulvérisation cathodique différents métaux tels que le niobium, le cuivre, l'or, l'aluminium, le titane ou bien des isolants tels que l'oxyde de silicium ou le nitrure de silicium ; elle permet aussi de graver les matériaux par bombardement d'atomes ou par attaque chimique. Plus tard, nous avons acquis et déménagé depuis un laboratoire voisin une machine de dépôt par évaporation thermique, après avoir réalisé quelques expériences sur place au préalable. La plupart des équipements de la salle blanche sont ouverts à tous, j'ai donc profité de l'expérience des différents utilisateurs, et en particulier d'un technicien spécialisé, pour mener à bien mes projets. J'ai aussi eu l'occasion d'amorcer une collaboration avec un autre laboratoire du CEA pour réaliser des échantillons par électro-déposition. Bien que les premiers résultats aient été encourageants, le manque de temps et les résultats trop incertains de ces recherches m'ont décidés à me reconcentrer sur des techniques plus traditionnelles.

Les fluides cryogéniques, nécessaires pour le refroidissement des cryostats, sont fournis par le liquéfacteur du centre. Le budget correspondant représente une fraction importante du coût total de la thèse. Ceci conduit à s'astreindre une certaine rigueur dans l'organisation des expériences à mener tout en anticipant au maximum les besoins. A titre d'exemple, alors que l'hélium coûte environ 4 €/ℓ, une expérience dans le cryostat à 1,6 K consomme environ 1,5 ℓ/h d'hélium liquide tandis que SIONLUDI en consomme 0,5 ℓ/h au repos et 1,5 ℓ/h en activité.

### 7.5.3 Déroulement de la thèse

Un calendrier prévisionnel, reproduit ci-dessous, a été établi dès le commencement de la thèse. Nous avons toujours tenté de respecter au mieux ces contraintes temporelles, en intégrant quelques moments clefs à ne pas manquer, comme par exemple la participation à des conférences, la recherche d'un post-doc ou encore la constitution d'un jury pour la soutenance. Les différentes périodes du calendrier sont volontairement larges et leur description peu précise, ceci de manière à inclure les risques. Il s'agit certainement de l'aspect le plus difficile dans la gestion de projet. Alors que certains risques peuvent être facilement identifiés et anticipés, d'autres sont peu prévisibles et leurs conséquences peuvent aller d'un simple contre temps à une redéfinition complète du sujet de thèse.

Calendrier initial de la thèse	
Mois	Description
1-6	Documentation, bibliographie. Modifications/améliorations du S.T.M. Conception et test d'une table XY. Tests de fonctionnement du STM à basse température.
6-12	Mise au point d'un procédé de fabrication des échantillons. Écriture des algorithmes de traitement des données.
12-22	Spectroscopie tunnel de nanostructures lithographiées. Observation des états d'Andreev et interprétation. Améliorations techniques diverses (électro-érosion des pointes STM, bobine de champ magnétique, etc...).
22-30	Spectroscopie tunnel d'un nano-fil gravé sur S.O.I. Étude du confinement électronique.
30-36	Rédaction et soutenance.

Nous avons très souvent été ralenti dans l'avancement de la thèse à cause de problèmes d'origine technique (panne de la pompe turbo-moléculaire, réparation du S.T.M. et des cryostats, machines de salle blanche immobilisées etc...) ou d'origine humaine (vacances du personnel indispensable), sans grandes conséquences toutefois. Par contre, nous avons largement sous-estimé la difficulté relative à la fabrication d'échantillons compatibles avec les contraintes expérimentales et physiques du projet. Consécutivement, le retard important accumulé dans ce domaine nous a obligé à redéfinir les objectifs du calendrier initial : l'étude de l'influence du confinement électronique dans la densité d'états d'un nano-fil gravé sur S.O.I.<sup>2</sup> a été abandonnée de manière à consacrer plus de temps à la réalisation des nanostructures S-N et à leur caractérisation. En même temps, nous avons suspendu les essais d'affinement des pointes de STM par électro-érosion (projet non prioritaire) pour consacrer plus de temps à la fabrication des échantillons.

---

<sup>2</sup>S.O.I. : Silicon On Insulator

Calendrier Réel de la thèse	
Mois	Description
1-6	Documentation et bibliographie. Développement technique : - amélioration du rapport signal/bruit. - conception / amélioration d'un STM adapté au projet. - mise au point de la table de déplacement XY. - test de fonctionnement à basse température.
6-18	Fabrication des échantillons avec la technique du "lift-off". Expériences LT-STM avec des films de nitrure de titane (TiN). Essais d'affinement des pointes STM par électro-érosion. Écriture des algorithmes de traitement des données.
18-30	Bibliographie / Interprétation des résultats obtenus avec les films de TiN. Fabrication des échantillons avec la technique de "gravure". Expériences LT-STM sur des nanostructures lithographiées Analyse et interprétation des résultats.
30-36	Rédaction de la thèse et préparation de la soutenance.

L'évaluation des risques, des contraintes temporelles, budgétaires et humaines ont été constamment réactualisées chaque fois qu'un élément nouveau venait perturber l'avancement normal de la thèse. En recherche fondamentale, la déviation des objectifs peut être très importante par rapport aux prévisions. Parfois, il s'agit d'en tirer le maximum de profit plutôt que de le subir. Ce fut notamment le cas avec l'étude de la transition supraconducteur-isolant du nitrure de titane : comme les premières expériences de STM réalisées en complément des mesures de transport traditionnelles se sont révélées très intéressantes, nous avons décidé de poursuivre cette étude, bien que celle-ci n'était pas prévue dans le calendrier initial. Ce travail a été mené en parallèle du projet concernant les nano-structures NS durant les trois années de thèse.

#### 7.5.4 Coût de la thèse

L'organisation interne du CEA ne permet pas aux chercheurs de gérer un budget de manière totalement autonome. Certains frais sont communs au laboratoire et il est difficile de connaître la part exacte allouée à la thèse. Toutefois j'ai tenté de chiffrer approximativement le coût total de celle-ci. Le tableau ci-dessous récapitule les frais qu'ont engendrés ce projet par catégories. La rémunération des employés représente la part la plus importante du budget. En particulier, le salaire global des chercheurs et techniciens a été calculé selon une contribution proportionnelle au temps estimé pendant lequel ils ont travaillé directement pour ce projet. La contribution de mon responsable de thèse correspond donc à 100 % de son salaire, celles des deux principaux techniciens correspondent à 25 % chacun et enfin, j'ai estimé à 20 % environ la contribution totale de tous les autres chercheurs impliqués. La deuxième grande source de dépense s'avère être l'utilisation d'hélium liquide. Elle justifie ainsi le choix de mener les expériences de STM à basse température par campagne, afin d'éviter le refroidissement systématique des cryostats, inutile et coûteux, depuis la température ambiante. Les frais de fonctionnement de la salle blanche pour ce projet constituent la troisième plus importante source de dépense. Ils ont été estimés, pour cette thèse, en divisant le budget total alloué à la salle blanche par le nombre total d'utilisateurs.



Finalement, le coût des "missions et formations" ainsi que l'achat de "matériel expérimental" (excepté le matériel électronique et informatique, considéré comme un investissement particulier) ne représentent que 7 % du budget total. Paradoxalement, ces catégories de dépense nous apparaissent souvent comme étant les plus importantes, certainement car elles sont très ponctuelles au lieu d'être mensualisées comme les salaires par exemple !

Budget du 01/10/2001 au 01/10/2004		
Ressources humaines	Salaire brut et bourses .....	60500 €
	Salaire brut des chercheurs et techniciens associés au projet (estimation) .....	200000 €
Missions et formations	Formation STM-AFM (2001) .....	1500 €
	École d'été : Les Houches (2001) .....	400 €
	Séminaire Daniel Dautreppe (2001) .....	60 €
	Formation sécurité incendie (2001) .....	0 €
	Formation sécurité électrique (2002) .....	800 €
	Séminaire Phys. Meso. (GDR 2002) .....	400 €
	Doctoriales (2002) .....	750 €
	Formation programmation C++ (2003) .....	1200 €
	Séminaire Phys. Meso. (GDR 2003) .....	400 €
	Formation entraînement entretien (2003) .....	1000 €
	Séminaire Manchester-Londres (2004) .....	550 €
	XXXIX <sup>ème</sup> conférence de Moriond (2004) .....	1000 €
Matériel	Matériel de cryogénie .....	9500 €
	Pièces mécaniques STM .....	4800 €
	Pièces mécaniques diverses .....	3300 €
	Frais de salle blanche (estimation) .....	13500 €
	Matériel électronique et informatique .....	11300 €
Fluides cryogéniques	Azote .....	120 €
	Hélium .....	40000 €
<b>Total</b>		<b>351080 €</b>

---

### 7.5.5 Bilan des compétences

Sur le plan scientifique, le sujet de thèse que j'ai choisi a permis d'approfondir mes connaissances dans le domaine de l'effet de proximité supraconducteur. Les propriétés électroniques d'une jonction entre un métal normal et un métal supraconducteur ne sont pas universelles : elles dépendent de nombreux paramètres (taille des systèmes, matériaux, géométrie interface etc...) dont il faut savoir estimer l'influence et les conséquences. Ce travail de recherche, très axé sur les nano-technologies, s'inscrit dans la continuité de mes études menées sur la fabrication et l'étude de nano-structures magnétiques quelques années auparavant en Grande-Bretagne (Bristol). Notons toutefois que ce sujet est loin d'avoir livré tous ses secrets et de nombreuses interrogations demeurent.

J'ai aussi eu l'opportunité de m'intéresser pendant ma thèse à la transition supraconducteur-isolant. Bien que les différents mécanismes de base à l'origine de cet effet semblaient bien compris et correctement décrits pour la majorité des échantillons, quelques résultats expérimentaux ont révélé un comportement inhabituel pour certains d'entre eux. Ce fut notamment le cas pour le nitrure de titane, présentant une évolution non-monotone de la résistivité en fonction de la température proche de la transition. Les études STM menées sur ces films ont révélé des propriétés électroniques locales très inhomogènes, pouvant être à l'origine du phénomène précédemment décrit.

D'un point de vue technique, ces trois années de thèse ont été pour moi le moyen d'acquérir un savoir-faire unique dans le domaine de la microscopie à effet tunnel et de la cryogénie, mais aussi des techniques de salle blanche (lithographie, dépôt de couches minces métalliques, gravure etc...). En réalisant moi-même l'ensemble des manipulations, j'ai eu l'opportunité de me familiariser "sur le terrain" avec ces techniques, ce qui me permet d'apprécier finement les difficultés qui leur sont associées. Durant cette thèse, j'ai aussi eu l'occasion de présenter oralement mes résultats lors de séminaires internes ou internationaux, me permettant de prendre contact avec certains chercheurs impliqués dans des programmes de recherche similaires au mien et de créer un réseau de relations professionnelles.

A mes yeux, la thèse n'est pas un simple diplôme universitaire comme les autres. Le travail demandé est bien différent de celui de l'étudiant "conventionnel", présents aux cours magistraux et ne se consacrant qu'à ses études proprement dites. Les activités du doctorant sont élargies et demandent un fort engagement personnel, incluant bien sûr un travail de recherche et d'expérimentation, mais aussi une réflexion sur l'organisation des tâches à accomplir, le travail en équipe au sein du laboratoire ou encore l'art et la manière d'engager des collaborations, de discuter des résultats ou bien encore de rédiger des articles scientifiques. Le doctorant apprend à conduire un projet long et complexe, qui met en jeu divers acteurs et des coûts élevés. En ce sens, il s'agit d'une expérience professionnelle complète s'étalant sur une période de trois années.



# Bibliographie

- [1] P.H. Smith *et. al.*, *Phys. Rev. Lett.* **6**, 686 (1961).  
J. Clarke, *Proc. Roy. Soc. A* **308**, 447 (1969).  
H. Meissner, *Phys. Rev.* **117**, 672 (1960).
- [2] A. Kastalksy *et. al.*, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 3026 (1991).
- [3] P. Charlat *et. al.*, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 4950 (1996).
- [4] Y. Imry, *Introduction to Mesoscopic Physics*, Oxford University Press (1997).
- [5] G. Binnig *et. al.*, *Phys. Rev. Lett.* **50**, 120 (1983).
- [6] G. Binnig *et. al.*, *Appl. Phys. Lett.* **40**, 178 (1982).  
G. Binnig & H. Rohrer, *Rev. Mod. Phys.* **59**, 615 (1987).
- [7] G. Binnig & H. Rohrer, *Rev. Mod. Phys.* **71**, S324 (1999).
- [8] D.M. Eigler & E.K. Schweizer, *Nature* **344**, 524 (1990).
- [9] H.F. Hess *et. al.*, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 214 (1989).
- [10] N. Moussy, H. Courtois & B. Pannetier, *Rev. Sci. Inst.* **72**, 128 (2001).  
T. Matsui, H. Kambara & H. Fukuyama, *J. Low Temp. Phys.* **121**, 803 (2000).
- [11] E.L. Wolf, *Principles of Electron Tunneling Spectroscopy*, Oxford Science publications (1985).
- [12] I. Giaever, *Phys. Rev. Lett.* **5**, 147 (1960).  
I. Giaever, *Phys. Rev. Lett.* **5**, 464 (1960).  
I. Giaever, *Rev. Mod. Phys.* **46**, 245 (1974).
- [13] R.C. Dynes, V. Narayanamurti & J. P. Garno, *Phys. Rev. Lett.* **41**, 1509 (1978).
- [14] S.H. Pan, E.W. Hudson & J.C. Davis, *Rev. Sci. Inst.* **70**, 1459 (1999).
- [15] H. Petiton & P. Payet-Burin, *Pilotage par microcontrôleur des moteurs piézo-électriques d'un microscope à force atomique*, rapport INPG-ENSERG Grenoble (1997).
- [16] T. Tiedge & A. Brown, *J. Appl. Phys.* **68**, 649 (1990).
- [17] W. Cao *et. al.*, *Rev. Sci. Inst.* **67**, 2286 (1996).  
S. Yang & W. Huang, *Rev. Sci. Inst.* **69**, 226 (1998).  
C.J. Chen *et. al.*, *Appl. Phys. Lett.* **60**, 132 (1992).
- [18] L. Libioulle, Y. Houbion & J.M. Gilles, *Rev. Sci. Inst.* **66**, 97 (1995).  
B.L. Rogers *et. al.*, *Rev. Sci. Inst.* **71**, 1702 (2000).  
C. Albonetti *et. al.*, *Rev. Sci. Inst.* **73**, 4254 (2002).
- [19] I. Holl & P.E. Russel, *J. Vac. Sc. Techol. A* **8**, 3558 (1990).
- [20] V. Weinstein *et. al.*, *Rev. Sci. Inst.* **66**, 3075 (1995).
- [21] *Nanotec Electronica WSxM Freeware*, [www.nanotec.es](http://www.nanotec.es)

- [22] N. W. Ashcroft, D. N. Mermin, H. Kachkachi & F. Biet, *Physique des solides*, EDP Sciences.  
C. Kittel, *Physique de l'état solide*, Ed. Dunod.
- [23] M. Tinkham, *Introduction to Superconductivity*, Ed. Krieger F.L.  
A. L. Fetter & J. D. Walecka, *Quantum Theory of Many-Particle Systems*, Ed. D. Pubns.  
P. G. De Gennes, *Superconductivity of Metals and Alloys*, Ed. Addison-Wesley Publishing Compagny.  
A. A. Abrikosov, L.P. Gor'kov & I.E. Dzyaloshinski, *Methods of Quantum Field Theory in Statistical Physics*, Ed. R.A. Silverman.
- [24] F. London, *Proc. Roy. Soc.*, **24** 152A, (1935).
- [25] L.P. Gor'kov, *Sov. Phys. JETP* **34**, 505 (1958).
- [26] A.F. Andreev, *Sov. Phys. JETP* **19**, 1228 (1964).
- [27] B. Pannetier & H. Courtois, *J. Low Temp. Phys.* **118**, 599 (2000).  
C.W.J. Beenakker, *Quantum Mesoscopic Phenomena and Mesoscopic Devices in Microelectronics*, Ed. I.O. Kulik and R. Ellialtioglu (1999).
- [28] X. Jehl *et. al.*, *Nature* **405**, 50 (2000).
- [29] G.E. Blonder, M. Tinkham & T.M. Klapwijk, *Phys. Rev. B* **25**, 4515 (1982).
- [30] N.N. Bogoliubov, *Sov. Phys. JETP* **34**, 41 (1958).  
P.G. De Gennes, *Rev. Mod. Phys.* **36**, 225 (1964).
- [31] K.K. Likharev, *Rev. Mod. Phys.* **51**, 101 (1979).
- [32] R. Kümmel, *Phys. Rev. B* **10**, 2812 (1974).
- [33] O. Šipr & B.L. Györfi, *J. Phys. : Condens. Matter* **8**, 169 (1996).
- [34] R.E.S. Otadoy & A. Lodder, *Phys. Rev. B* **65**, 024521 (2001).
- [35] C.W.J. Beenakker, *Rev. Mod. Phys.* **69**, 731 (1997).
- [36] M. Blaauboer *et. al.*, *Phys. Rev. B* **54**, 4283 (1996).
- [37] G. Eilenberger, *Z. Phys.* **214**, 195 (1968).  
A. Larkin & Y.U. Ovchinnikov, *Sov. Phys. JETP* **46**, 155 (1977).  
G.M. Eliashberg, *Sov. Phys. JETP* **34**, 668 (1972).  
A. Schimd & G. Schön, *J. Low Temp. Phys.* **20**, 207 (1975).
- [38] W. Belzig *et. al.*, *Superlattices and Microstructures* **25**, 1251 (1999).  
S.K. Yip, *Superlattices and Microstructures* **25**, 1213 (1999).
- [39] R.A. Jalabert, *Cond-mat/9912038* (1999).
- [40] C.W.J. Beenakker, Quantum transport in Semiconductor - Superconductor Microjunctions, in Mesoscopic physics, Les Houches LXI, Elsevier Sc. (1995).
- [41] P.G. De Gennes & D. S<sup>t</sup>James, *Phys. Lett.* **4**, 151 (1963).
- [42] J.M. Rowell & W.L. Mc Millan, *Phys. Rev. Lett.* **16**, 453 (1966).
- [43] W.J. Tomash, *Phys. Rev. Lett.* **15**, 672 (1965).  
W.J. Tomash, *Phys. Rev. Lett.* **16**, 16 (1966).
- [44] W.L. McMillan, *Phys. Rev.* **175**, 559 (1968).
- [45] W.J. Gallagher, *Phys. Rev. B* **22**, 1233 (1980).  
E.L. Wolf & G.B. Arnold, *Phys. Rep.* **91**,31 (1982).
- [46] W.L. McMillan, *Phys. Rev.* **175**, 537 (1968).

- 
- [47] M.H. Cohen, L.M. Falicov & J.C. Philips, *Phys. Rev. Lett.* **8**, 316 (1962).
  - [48] J.A. Melsen *et. al.*, *Europhys. Lett.* **35**, 7 (1996).
  - [49] C.W.J. Beenakker, *Cond-mat/0406018* (2004).
  - [50] M.V. Berry, *Eur. J. Phys.* **2**, 91 (1981).  
P. Bergé, Y. Pomeau & C. Vidal, *L'ordre dans le chaos*, Ed. Hermann Collection - enseignement des sciences (1997).  
R.C. Hilborn & C. Robert, *Chaos and non-linear dynamics*, Ed. Oxford Univ. Press, 2<sup>nd</sup> edition (2000).  
M.C. Gutzwiller, *Chaos in Classical and Quantum Mechanics*, Ed. Springer-Verlag, New York (1990).
  - [51] P. Ehrenfest, *Z. Phys.* **45**, 455 (1927).
  - [52] I. Adagideli & C.W.J. Beenakker, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 237002 (2002).
  - [53] A. Lodder & Y.V. Nazarov, *Phys. Rev. B* **58**, 5783 (1998).
  - [54] W. Bauer & G.F. Bertsch, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 2213 (1990).
  - [55] W. Ihra *et. al.*, *Eur. Phys. J. B* **21**, 425 (2001).
  - [56] D. Taras-Semchuk & A. Altland, *Phys. Rev. B* **64**, 014512 (2001).
  - [57] A. Kormanyos *et. al.*, *Phys. Rev. B* **67**, 172506 (2003).
  - [58] J. Cserti *et. al.*, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 057001 (2002).
  - [59] J. Cserti *et. al.*, *Phys. Rev. B* **66**, 064528 (2002).
  - [60] H. Schomerus & C.W.J. Beenakker, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 2951 (1999).
  - [61] I. Adagideli & P. M. Goldbart, *Phys. Rev. B* **65**, 201306 (2002).  
I. Adagideli & P. M. Goldbart, *Cond-Mat/0108102* (2001).  
S. Gnutzmann *et. al.*, *Phys. Rev. E* **67**, 046225 (2003).
  - [62] I. Kosztin, D.L. Maslov & P.M. Goldbart, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 1735 (1995).
  - [63] A. Altland & M. Zirnbauer, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 3420 (1996).
  - [64] K.D. Usadel, *Phys. Rev. Lett.* **25**, 507 (1970).
  - [65] A.V. Zaïtsev, *Sov. Phys. JETP* **59**, 1015 (1984).
  - [66] M.Y. Kuprianov & V.F. Lukichev, *Sov. Phys. JETP* **67**, 1163 (1988).
  - [67] M. Vinet, Thèse de l'Université Joseph Fourier, Grenoble (2001).
  - [68] K.M. Frahm *et. al.*, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 2981 (1996).
  - [69] S. Pilgram, W. Belzig & C. Bruder, *Phys. Rev. B* **62**, 12462 (2000).
  - [70] W. Belzig, C. Bruder & G. Schön, *Phys. Rev. B* **54**, 9443 (1996).
  - [71] J.W.G. Wildöer *et. al.*, *Rev. Sci. Inst.* **65**, 2849 (1994).
  - [72] J.C. Villegier *et. al.*, *IEEE Trans. Appl. Superconductivity* **11**, 68 (2001).
  - [73] Elphy Quantum Universal SEM/FIB Nanolithography System, RaithGmbH.
  - [74] D. L. Smith, *Thin film Deposition - Principles and Practice* Ed. Mc Graw-Hill International (1995).
  - [75] T. Hoss, C. Strunk & C. Schönenberger, *Microelectronics Engineering* **46**, 149 (1999).  
P. Dubos *et. al.*, *J. Vac. Sc. Technol. B* **18**, 122 (2000).
  - [76] S. Gueron *et. al.*, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3025 (1996).

- [77] M. Vinet, C. Chapelier & F. Lefloch, *Phys. Rev. B* **63**, 165420 (2001).  
N. Moussy, H. Courtois & B. Pannetier, *Europhys. Lett.* **55**, 861 (2001).
- [78] A.K. Gupta *et. al.*, *Phys. Rev. B* **69**, 104514 (2004).
- [79] Y. Levi *et. al.*, *Phys. Rev. B* **58**, 15128 (1998).
- [80] Z.D. Kvon *et. al.*, *Phys. Rev. B* **61**, 11340 (2000).
- [81] A.V. Shytov, P.A. Lee & L.S. Levitov, *Physics Uspekhi* **41**, 207 (1998).
- [82] P.W. Anderson, *J. Phys. Chem. Solids* **11**, 26 (1959).
- [83] M. Ma & P.A. Lee, *Phys. Rev. B* **32**, 5658 (1985).  
L.P. Gor'kov, *Sov. Phys. JETP* **10**, 998 (1960).
- [84] S.L. Sondhi, S.M. Girvin, J.P. Carini & D. Shahar, *Rev. Mod. Phys.* **69**, 315 (1997).
- [85] A.I. Shal'nikov, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **10**, 630 (1940).  
W. Buckel & R. Hilsch, *Z. Phys.* **138**, 109 (1954).
- [86] M. Strongin *et. al.*, *Phys. Rev. B* **1**, 1078 (1970).
- [87] D.B. Haviland, Y. Liu & A. M. Goldman, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 2180 (1989).
- [88] Y. Liu *et. al.*, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 2068 (1991).  
A. Yazdani & A. Kapitulnik, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 3037 (1995).  
S. Okuma, T. Terashima & N. Kokubo, *Phys. Rev. B* **58**, 2816 (1998).
- [89] A.M. Finkel'stein, *Physica B* **197**, 636 (1994).
- [90] R.C. Dynes *et. al.*, *Phys. Rev. Lett.* **57**, 2195 (1986).  
J.M. Valles, R. C. Dynes & J. P. Garno, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 3567 (1992).
- [91] S.Y. Hsu, J. A. Chervenak & J. M. Valles, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 132 (1995).
- [92] N. Mason & A. Kapitulnik, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 5341 (1999).
- [93] G. Sambandamurthy, K. Das Gupta & N. Chandrasekhar, *Phys. Rev. B* **64**, 014506 (2001).
- [94] A.M. Goldman, *Physica E* **18**, 1 (2003).
- [95] P. Phillips & D. Dalidovich, *Philosophical Magazine B* **81**, 847 (2001).  
D. Dalidovich & P. Phillips, *Phys. Rev. B* **64**, 052507 (2001).
- [96] P. Phillips & D. Dalidovich, *Science* **302**, 243 (2003).
- [97] H.M. Jaeger *et. al.*, *Phys. Rev. B* **34**, 4920 (1986).
- [98] P.W. Anderson, *Lectures on the Many-body Problem*, E.R. Calaniello (Academic, New York) Vol.2 p.127 (1964).
- [99] R.P. Barber *et. al.*, *Phys. Rev. B* **49**, 3409 (1994).
- [100] A. Gerber *et. al.*, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 3201 (1990).
- [101] H.S.J. van der Zant *et. al.*, *Phys. Rev. B* **54**, 10081 (1996).
- [102] B. Abeles, *Phys. Rev. B* **15**, 2828 (1977).
- [103] A. Gerber *et. al.*, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 4277 (1997).
- [104] M.V. Feigel'man *et. al.*, *Cond-Mat/0404350*.
- [105] M.P.A. Fisher, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 923 (1990).
- [106] V.F. Gantmakher *et. al.*, *JETP Lett.* **71**, 160 (2000).  
J.A. Chervenak & J.M. Valles, *Phys. Rev. B* **61**, 9245 (2000).

- [107] D. Ephron *et. al.*, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 1529 (1996).  
J.A. Chervenak & J. M. Valles, *Phys. Rev. B* **59**, 11209 (1999).
- [108] D. Das & S. Doniach, *Phys. Rev. B* **60**, 1261 (1999).
- [109] H.M. Jaeger *et. al.*, *Phys. Rev. B* **40**, 182 (1989).
- [110] N. Hadacek, M. Sanquer & J.C. Villégier, *Phys. Rev. B* **69**, 024505 (2004).
- [111] N. Hadacek *PhD Thesis*, Université Joseph Fourier, Grenoble (France) (2002).
- [112] T.I. Baturina *et. al.*, submitted to *Pis'ma v ZhETF* (2004).
- [113] S. Kobayashi *et. al.*, *PhysicaB* **107**, 129 (1981).
- [114] B. Spivack & F. Zhou, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 2800 (1995).
- [115] T. Cren, D. Roditchev, W. Sacks & J. Klein, *Europhys. Lett.* **54**, 84 (2001).  
K.M. Lang *et. al.*, *Nature* **415**, 412 (2002).
- [116] J. Aarts, discussion privée sur un système similaire : le nitrure de niobium (NbN).
- [117] J.C. Cuevas, discussion privée.
- [118] W. Spengler *et. al.*, *Phys. Rev. B* **17**, 1095 (1978).  
H. Höchst *et. al.*, *Phys. Rev. B* **25**, 7183 (1982).
- [119] I. Ioffe *et. al.*, *Sov. Phys. JETP* **54**, 378 (1981).  
L.N. Bulaevsiki *et. al.*, *Sov. Phys. JETP* **65**, 380 (1987).  
D. Kowal *et. al.*, *Solid State Commun.* **90**, 783 (1994).
- [120] M.V. Feigel'man & A.I. Larkin, *Chemical Physics* **235**, 107 (1998).  
M.V. Feigel'man, A.I. Larkin & M.A. Skvortsov, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 1869 (2001).
- [121] B. Spivack, A. Zyuzin & M. Hruska, *Phys. Rev. B* **64**, 132502 (2001).
- [122] R.C. Dynes *et. al.*, *Phys. Rev. Lett.* **53**, 2437 (1984).
- [123] B.L. Altshuler & A.G. Aronov, *Electron-Electron Interaction in Disordered Systems*,  
Ed. A.L. Efros and M. Pollak (North-Holland, (1985).  
R.C. Dynes & P.A. Lee, *Science* **223**, 355 (1984).
- [124] B.L. Altshuler, A. G. Aronov & P.A. Lee, *Phys. Rev. Lett.* **44**, 1288 (1980).
- [125] R.C. Ashoori *et. al.*, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 681 (1990).
- [126] L. Bartosch & P. Kopietz, *Eur. Phys. J. B* **28**, 29 (2002).
- [127] A. Altland, B.D. Simons & D. Taras-Semchuk, *Adv. in Phys.* **49**, 321 (2000).  
P.M. Ostrovsky & M.V. Feigel'man, *Sov. Phys. JETP* **96**, 355 (2003).





Publication concernant les résultats  
présentés dans cette thèse

Anomalous proximity effect in an  
inhomogeneous disordered superconductor

Accepté pour publication à Physical Review Letters.

# Anomalous proximity effect in an inhomogeneous disordered superconductor

W. Escoffier, C. Chapelier, N. Hadacek and J-C. Villégier

*CEA-DSM-DRFMC-SPSMS, CEA Grenoble, 17 rue des Martyrs, 38054 Grenoble Cedex 9, France.*

(Dated: August 24, 2004)

By combining very low temperature scanning tunneling microscopy and spectroscopy on a TiN film we have observed a non uniform state comprising of superconducting (S) and normal (N) areas. The local density of states displays a spatial dependence between S and N different from the usual proximity effect. We conclude that mesoscopic fluctuations might play a major role in accordance with recent theories describing superconductor-normal metal quantum transition.

PACS numbers: 74.45.+c, 74.81.-g, 71.30.+h

In two dimensions, the superconductor-insulator transition (SIT) is traditionally described by two microscopic mechanisms [1]. In the first one, the Cooper pairs are all formed at  $T=0$  and become localized through the SIT. This is often referred to as the “bosonic” model and has been successfully applied to granular superconductors [2]. The onset of the superconductivity appears at a constant temperature but the transition becomes broader as the sheet resistance  $R_{\square}$  approaches  $\frac{h}{4e^2}$ . This broadening is associated with quantum fluctuations of the phase of the order parameter due to the competition between the charging energy of the superconducting grains and the Josephson coupling between them. The resistance close to the SIT in most granular films displays a re-entrant transition as a function of magnetic field or temperature [3]. Actually, the competition between Cooper pair and quasi-particle tunneling between superconducting grains can explain this nonmonotonic behavior. In these models, a zero resistance state appears when the network of superconducting islands percolate [4].

The second mechanism attributes the weakening of the superconductivity to a disorder enhanced Coulomb repulsion. Pair breaking is considered simultaneously with the decreasing of both the superconducting critical temperature and the amplitude of the order parameter as the SIT is approached. This so-called “fermionic” scenario usually describes homogeneous thin films which keep a sharp superconducting transition until disorder becomes very close to a critical value [5]. By further increasing the disorder, by reducing the thickness or by application of a magnetic field, these films can be driven into an insulating state with localized electronic excitations. However, there are theoretical predictions [6, 7] and experimental observations [8–10] of an intermediate metallic phase.

Real samples are sometimes neither purely bosonic or purely fermionic systems; granularity effects can be observed in homogeneous films [11] and a re-entrant transition is not always present in granular films [12]. Moreover, to analyse experiments on nominally homogeneous films, the spatial dependence of the superconducting properties has nevertheless been considered [9, 10]. In the light of these experiments, a two steps scenario has been proposed where a Bose metal with no phase co-

herence precedes a localized electron insulator driven by amplitude fluctuations [7].

A double re-entrant behavior very close to a SIT has recently been observed in disordered TiN thin films [13]. This SIT could be triggered either by a magnetic field or by increasing  $R_{\square}$ . It is worth noticing that such a double reentrance has also been observed in Josephson junction arrays and highly granular superconductors [14]. On the other hand, although granular, TiN films behave like homogeneous films with regard to the evolution of the superconducting critical temperature with  $R_{\square}$  down to 500 mK, the double re-entrant behavior appearing only below 150 mK. In this Letter we report scanning tunneling spectroscopy on a similar but thicker TiN film with a lower  $R_{\square}$  and in zero field, thus far away from the SIT. Nevertheless, we show that disorder induced inhomogeneities already exist in such a film which are not detected by transport measurements.

TiN was prepared by DC reactive magnetron sputtering at 350°C on thermally oxidized Si substrates. By sputtering a Ti target at various nitrogen partial pressures in an argon-nitrogen gas mixture, different  $\text{TiN}_{\delta}$  compositions with  $0.7 \leq \delta \leq 1.2$  were obtained [15]. We have been able to vary the room temperature electrical resistivity between  $80 \mu\Omega\text{.cm}$  and  $1100 \mu\Omega\text{.cm}$  by changing the nitrogen flow rate from 40 to 200 sccm [16]. In stoichiometric TiN films, the mean free path  $l$  is mainly limited by the grain boundaries and one gets  $l \simeq L_g$ , where  $L_g$  is the typical grain size. When the nitrogen flow rate is increased during the film preparation, Ti vacancies are introduced and one obtains overstoichiometric  $\text{TiN}_{\delta}$  ( $\delta > 1$ ) with  $l < L_g$ . Moreover the Ti vacancies are not uniformly distributed inside the grains but are rather concentrated at their boundaries [17]. The film studied here has an intermediate resistivity of  $270 \mu\Omega\text{.cm}$ , a mean free path  $l = 5 \pm 1 \text{ nm}$  and a thickness of 100 nm [16]. We estimate  $L_g \simeq 20 \text{ nm}$  from STM images. It undergoes a sharp superconducting transition at  $T_c = 4.68 \text{ K}$  as detected by  $R(T)$  experiments.

We have combined topography and spectroscopy measurements with a scanning tunneling microscope (STM) cooled down to very low temperature in a dilution refrigerator. In order to probe the local density of states

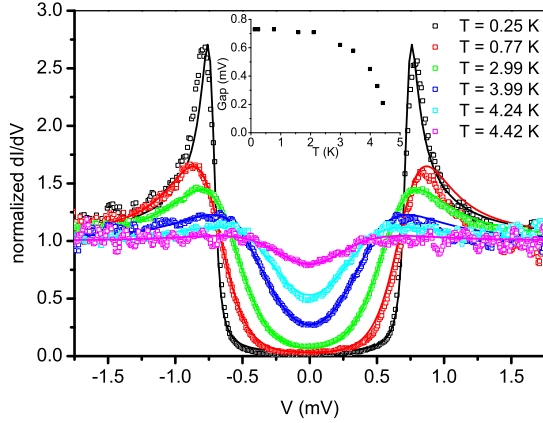


FIG. 1: Several spectra taken at different temperatures at the same location and the corresponding BCS fits. Inset : temperature dependence of the BCS gap.

(LDOS), a small AC modulation of  $20 \mu\text{V}$  rms was added to the sample-tip DC bias voltage  $V$  and the differential conductance  $\frac{dI}{dV}$  obtained with a lock-in amplifier technique.  $V$  could be ramped at any position  $\mathbf{r}$  to yield a curve  $\frac{dI}{dV}(V)$  proportional to the LDOS  $n(E, \mathbf{r})$  at an energy  $E = eV$  with respect to the Fermi energy. Several spectra normalized by the conductance at high voltage ( $V > \Delta$ ) are displayed in Fig.1 for different temperatures. The superconducting gap values  $\Delta(T)$  are obtained by convoluting a BCS density of states with a Fermi distribution function and are displayed in the inset. A weakly temperature dependent Dynes parameter in the range  $\Gamma = 0.022\text{mV}$  to  $0.027 \text{ mV}$  is used to adjust the peak height [18]. The lowest indicated temperature of  $250 \text{ mK}$  is not the measured one which was  $125 \text{ mK}$  but rather the temperature needed to correctly fit the spectrum. This indicates that the energy resolution of our STM is probably limited by unfiltered electromagnetic radiations which heat the electrons. We find  $\Delta(T=0) = 0.73 \text{ mV}$  and a ratio  $\frac{\Delta}{kT_c} = 1.81$  not far from the theoretical BCS value of  $1.76$ .

However, these spectra are not observed everywhere on the surface of the TiN film and at other locations a normal-metal like flat LDOS is measured. In order to get an image of the superconducting and normal areas we set the bias to a voltage  $V_0 = 0.75 \text{ mV}$  slightly above the BCS gap value. Two images were then recorded simultaneously : the topographic one  $Z(x,y)$  and the spectroscopic one  $\frac{dI}{dV}(x,y)$  at the given energy  $eV_0$ . When the tip is scanning above a superconducting region, the differential conductance signal increases because of the peak in the LDOS at  $V_0$ . Inversely, a flat LDOS is characterized by a lower output from the lock-in amplifier. The two images can be merged into a 3D coloured picture [19] as shown in Fig.2 for two different areas on the surface. The topography is rendered by the shaded perspective and the spectroscopy is depicted by the colours. The

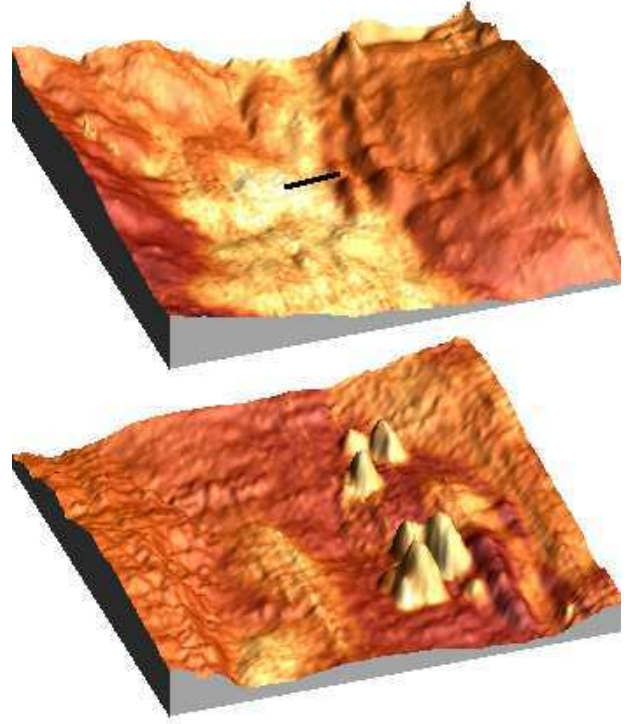


FIG. 2: 3D images of two different areas of TiN. *Top* :  $400 \times 400 \text{ nm}^2$ ,  $T = 143 \text{ mK}$ , the data of Fig.3 were obtained along the drawn line. *Bottom* :  $250 \times 250 \text{ nm}^2$ ,  $T = 258 \text{ mK}$ . The maximum height amplitude is  $2\text{nm}$  for both pictures. The colouring shows the LDOS at  $V_0 = 0.75 \text{ mV}$ ; the superconducting regions are yellow and the normal ones are orange.

dark orange areas are normal while the light yellow ones are superconducting. Sometimes, isolated grains stand higher on top of the surface. They can be either normal or superconducting. The lower picture of Fig.2 shows several superconducting ones.

Once the electronic properties are identified everywhere on the scanned surface, it is then possible to measure the complete spectra along a line which crosses the boundary between a superconducting and a normal region. As an example, such a line is drawn in the upper panel of Fig.2 and data are displayed in Fig.3. Except for the trully gaped spectra which is labeled as the starting position  $x_{exp} = 0$  on the S side, none of the spectra are BCS-like. The distance  $d_{SN}$  over which the LDOS varies depends on the local granularity. It can be as long as  $50 \text{ nm}$  when the surface is smooth. For isolated superconducting grains such as those in the bottom panel of Fig.2, the spatial variation of the LDOS is much more rapid and takes place within  $10 \text{ nm}$ , mainly inside the grain itself. However, these different spatial scales do not modify the form of the overall transition of the LDOS at the SN interface since the spectra evolve in the same manner between S and N wherever they are obtained on the surface of the sample.

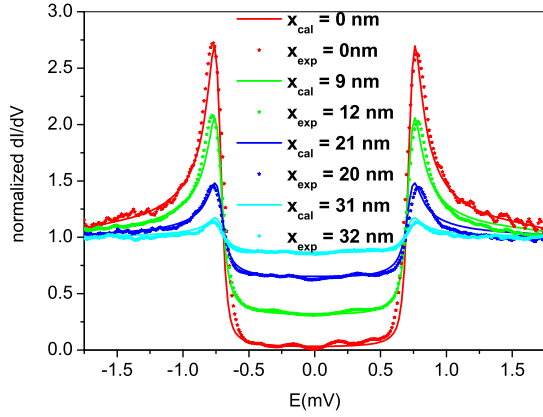


FIG. 3: Spatial evolution of the LDOS for different positions  $x$  along a line of measured length  $d_{SN} = 48$  nm between a superconducting and a normal region. The dotted lines are experimental data. The solid lines are numerical fits with Eq.(2) which has no adjustable parameter.

The spatial dependence of the proximity effect at an SN interface can be described in the framework of the quasiclassical Green's functions by a complex pairing angle  $\theta(E, \mathbf{r})$  [20]. The LDOS is related to  $\theta$  by  $n(E, \mathbf{r}) = n_0 \text{Re}[\cos \theta(E, \mathbf{r})]$ . In the dirty limit, i.e.  $l \ll \xi = \sqrt{\hbar D / 2\Delta}$  ( $D$  is the diffusion constant),  $\theta(E, \mathbf{r})$  obeys the Usadel equation [21] which in one dimension can be written as :

$$\frac{\hbar D}{2} \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} + [iE - \Gamma_{in} - 2\Gamma_{sf} \cos \theta] \sin \theta + \Delta(x) \cos \theta = 0, \quad (1)$$

where  $\Gamma_{sf}$  and  $\Gamma_{in}$  are the spin-flip and the inelastic scattering rates respectively. This description of the superconducting proximity effect at a mesoscopic scale has already been checked experimentally in SN heterojunctions with nanofabricated tunnel junctions and with STM experiments [22]. For infinite SN systems, it has been shown that the LDOS exhibits a V-shaped pseudo-gap with peaks below and above the Fermi level. These peaks are separated by an energy which decreases as a function of the distance from the interface in the normal side of the junction. Here instead, we observe U-shaped spectra with peaks that are pinned at the BCS energy  $\Delta$  for any position between S and N. The LDOS is flat for energies smaller than  $\Delta$  and increases as the tip is moved progressively away from the S region. We tried to fit these results using Eq.(1) and a self-consistently determined space dependent order parameter  $\Delta(x)$  [23]. However, no set of parameters was able to correctly reproduce even qualitatively the shape of the spectra. One of the possible reasons for this failure could be that our film does not fulfill the dirty limit condition. Actually, we have  $\xi = 6.5$  nm which is slightly larger than  $l$  [16]. Moreover, since the scattering centers are concentrated at the grain boundaries, the electronic trajectories could

be considered to be quasiballistic inside the grains. The projection in only one dimension of the Usadel equation might also be too crude an approximation.

It is nevertheless striking that we can reproduce with a good accuracy our results if we assume  $\theta$  varies linearly with distance between the BCS pairing angle on the S side ( $x = 0$ ) and zero on the N side ( $x = d_{SN}$ ) :

$$\theta(x) = \theta_{BCS} \frac{d_{SN} - x}{d_{SN}} \quad (2)$$

where  $\tan(\theta_{BCS}) = \frac{i\Delta}{E + i\Gamma}$ . The numerical results are shown in Fig.3. We found an excellent agreement between the experimental data and the calculations without any adjustable parameters.  $\Delta$  and  $\Gamma$  are deduced from the spectrum taken above the BCS superconducting region and positions are chosen in order to match the measured LDOS at the Fermi energy. The slight differences between these positions and the measured ones reflect the granularity always present; the latter affects the measured value of the proximity length  $d_{SN}$  and can also perturb the pure linear behavior of Eq.(2). Although, there is no obvious physical justification of this equation, we want to point out its universal character; it does not depend on any physical properties of the material such as scattering times, conductivities or coherence lengths necessary to describe the usual proximity effect [24].

We want to discuss now the physical origin of the superconducting and normal clusters. In STM experiments, surface contamination must be seriously considered as a possible artefact for samples exposed to air. Nevertheless, there are easily recognizable signs which indicate the presence of adsorbates : (i) they usually degrade the quality of the images. (ii) At moderately low temperature, when they are frozen out, their positions are revealed as bumps in the topographic images. (iii) At very low temperature, they generally exhibit the LDOS of an insulator and give dark areas in spectroscopic images. As seen in the pictures of Fig.2, no such effects are visible. The transition between superconducting and normal areas is in places very smooth with no change in the noise in the data. This proves that the inhomogeneities are intrinsic to the sample. Moreover we checked that they were indeed related to the amount of disorder by probing another film with a higher sheet resistance ( $R_{\square} = 135$   $\Omega$ ) and found very similar inhomogeneities but with a significantly smaller fraction of superconducting areas. These areas displayed a superconducting order parameter  $\Delta = 0.68$  mV in concordance with a measured reduced superconducting temperature  $T_c = 4.27$  K. However, we cannot rule out that because of oxidation at intergrain boundaries for example, the surface of TiN itself is not representative of the bulk which could be more homogeneous. Another possible source of inhomogeneity, could come from spatial variations of the nitrogen concentration in  $\text{TiN}_{\delta}$ , since the BCS coupling constant,  $\lambda$  depends on  $\delta$  [25]. Following Ioffe and Larkin's pio-

neering work, strong statistical fluctuations of  $\lambda(\mathbf{r})$  can lead to an inhomogeneous system where superconductivity appears first in localized drops which percolate at  $T_c$  even far away from the SIT threshold [26]. A spatial distribution of the order parameter amplitude would give a broadened density of states as obtained by Hsu *et al* with large area tunnel junctions [10]. Here, we would expect to observe well identified superconducting clusters with different BCS gap values. Since this is not the case, it seems therefore more likely that our film is made of well coupled superconducting grains with a unique  $\Delta$  embedded in a normal metal matrix where the Ti vacancies pile up. According to Feigel'man *et al* and Spivak *et al*, quantum fluctuations in such a system make superconductivity unstable [27]. Spatial variations of the size and the concentration of grains as well as mesoscopic fluctuations of the intergrain conductance can drive the film locally into either a normal metal or a superconducting cluster. This is also consistent with the observed leveling off of the resistivity at very low temperature and with the reentrant field tuned transition observed in thinner TiN films. Indeed, when the film is closer to the percolation threshold of the superconducting network its global resistivity is then governed by a few bottlenecks and the associated mesoscopic fluctuations. According to Spivak *et al*, these mesoscopic fluctuations can give a multiple reentrant transition between superconducting and normal metallic states [28].

In summary, despite a superconducting order parameter and a related critical temperature which mimic the disorder dependence of homogeneous films, we have observed inhomogeneities in thin TiN film of a nature similar to those invoked to explain macroscopic properties [9, 10] and possibly described by a fluctuation driven superconductor normal-metal transition for granular films [27]. It is very likely that in order to understand the spatial dependence of the LDOS between superconducting and normal areas, one should go beyond the mean field Usadel equation : mesoscopic fluctuations could help explain the inhomogeneous superconducting state, the re-entrant field tuned transition in TiN and modify the proximity effect [29].

We are grateful to M. Houzet for helping us in resolving self-consistently the Usadel equation and to M. Sanquer who initiated these experiments.

- 
- [1] A. Larkin, Ann. Phys. (Leipzig) **8**, 785 (1999).
  - [2] A. M. Goldman and N. Marković, Physics Today **51**(11), 39 (1998).
  - [3] M. Kunchur *et al*, Phys. Rev. B **36**, 4062 (1987). H.M. Jaeger *et al*, Phys. Rev. B **40**, 182 (1989) *and references therein*. A. Gerber, J. Phys.: Condens. Matter **2**, 8161 (1990).

- [4] B. Abeles, Phys. Rev. B **15**, 2828 (1977). E. Šimánek, Solid State Commun. **31**, 419 (1979). M.P.A. Fisher, Phys. Rev. Lett. **57**, 885 (1986).
- [5] A. M. Finkel'stein, Physica B **197**, 636 (1994).
- [6] M.P.A. Fisher, Phys. Rev. Lett. **65**, 923 (1990). D. Das and S. Doniach, Phys. Rev. B **60**, 1261 (1999). N. Mason and A. Kapitulnik, Phys. Rev. Lett. **82**, 5341 (1999). E. Shimshoni, A. Auerbach, and A. Kapitulnik, Phys. Rev. Lett. **80**, 3352 (1998).
- [7] D. Dalidovich and P. Phillips, Phys. Rev. B **64**, 052507 (2001). P. Phillips and D. Dalidovich, Phil. Mag. B **81**(9), 847 (2001).
- [8] D. Ephron, A. Yazdani, A. Kapitulnik, and M.R. Beasley, Phys. Rev. Lett. **76**, 1529 (1996).
- [9] N. Mason and A. Kapitulnik, Phys. Rev. B **64**, 060504(R) (2001). J.A. Chervenak and J.M. Valles, Jr., Phys. Rev. B **59**, 11209 (1999).
- [10] S-Y. Hsu, J.A. Chervenak, and J.M. Valles, Jr., Phys. Rev. Lett. **75**, 132 (1995).
- [11] G. Sambandamurthy, K. Das Gupta, and N. Chandrasekhar, Phys. Rev. B **64**, 014506 (2001).
- [12] A. Gerber *et al*, Phys. Rev. Lett. **78**, 4277 (1997).
- [13] N. Hadacek, M. Sanquer, and J.C. Villégier, Phys. Rev. B **69**, 024505 (2004).
- [14] H.S.J. van der Zant *et al*, Phys. Rev. B **54**, 10081 (1996). A. Gerber *et al*, Phys. Rev. B **43**, 12935 (1991).
- [15] Ji Hoon Kang and Kwang Joo Kim, J. Appl. Phys. **86**, 346 (1999).
- [16] N. Hadacek, PhD thesis, Université Joseph Fourier, Grenoble (France) (2002).
- [17] P. Patsalas and S. Logothetidis, J. Appl. Phys. **90**, 4725 (2001).
- [18] R.C. Dynes, V. Narayanamurti and J.P. Garno, Phys. Rev. Lett. **41**, 1509 (1978).
- [19] Nanotec Electronica WSXM Freeware, [www.nanotec.es](http://www.nanotec.es).
- [20] W. Belzig *et al*, Superlattices and Microstructures **25**, 1251 (1999). W. Belzig, C. Bruder, and G. Schön, Phys. Rev. B **54**, 9443 (1996).
- [21] K.D. Usadel, Phys. Rev. Lett. **25**, 507 (1970).
- [22] S. Guéron *et al*, Phys. Rev. Lett. **77**, 3025 (1996). M. Vinet, C. Chapelier, and F. Lefloch, Phys. Rev. B **63**, 165420 (2001). N. Moussy, H. Courtois and B. Pannetier, Europhys. Lett. **55**, 861 (2001).
- [23] P. G. De Gennes in *Superconductivity of metals and alloys*, W.A. Benjamin (N.Y.), 1966.
- [24] We have observed similar unpublished effects in NbN.
- [25] W. Spengler *et al*, Phys. Rev. B **17**, 1095 (1978). H. Höchst *et al*, Phys. Rev. B **25**, 7183 (1982).
- [26] L.B. Ioffe and A.I. Larkin, Sov. Phys. JETP. **54**, 378 (1981). L.N. Bulaevskii, S.V. Panyukov, and M.V. Sadovskii, Sov. Phys. JETP **65**, 380 (1987). D. Kowal and Z. Ovadyahu, Solid State Commun. **90**, 783 (1994).
- [27] M.V. Feigel'man and A.I. Larkin, Chem. Phys. **235**, 107 (1998). M.V. Feigel'man, A.I. Larkin, and M.A. Skvortsov, Phys. Rev. Lett. **86**, 1869 (2001). B. Spivak, A. Zyuzin, and M. Hruska, Phys. Rev. B **64**, 132502 (2001).
- [28] B. Spivak and F. Zhou, Phys. Rev. Lett. **74**, 2800 (1995).
- [29] A. Altland, B.D. Simons and D. Taras-Semchuk, Adv. in Phys. **49**, 321 (2000). P.M. Ostrovsky, M.A. Skvortsov, and M.V. Feigel'man, Sov. Phys. JETP **96**, 355 (2003).



## Résumé

Lorsqu'un supraconducteur (S) est mis en contact électrique avec un métal normal (N), il transfère à ce dernier des propriétés supraconductrices sur une faible épaisseur : ce phénomène s'appelle "l'effet de proximité". L'objectif de cette thèse consiste à étudier la cohérence quantique dans N à travers ce phénomène grâce à un microscope à effet tunnel (STM) fonctionnant à  $1,6\text{ K}$  et  $50\text{ mK}$ . L'avantage de cette méthode expérimentale est d'être en mesure d'observer l'échantillon et de déterminer ses propriétés électroniques locales simultanément avec une grande résolution spatiale et énergétique.

L'effet de proximité a déjà été observé expérimentalement dans le cas où les dimensions du métal normal et du supraconducteur peuvent être considérés comme infinies. En régime diffusif, la densité d'états locale présente un pseudo-gap dans N qui se referme à mesure que l'on s'éloigne de l'interface [S-N]. Cependant, si les dimensions de N sont plus petites que la longueur de cohérence de phase, un mini-gap relié à l'énergie de Thouless se développe, traduisant l'établissement des propriétés supraconductrices dans tout le volume du métal normal. En régime balistique, des conclusions similaires s'appliquent selon le caractère intégrable (pseudo-gap) ou chaotique (mini-gap) des structures métalliques en contact avec le supraconducteur. Afin d'observer expérimentalement ces effets, nous avons fabriqué par lithographie électronique des échantillons où des motifs de métal normal, de taille mésoscopique et de différentes géométries, sont présents à proximité d'un supraconducteur. Nous avons mis en évidence des pics très fins dans les spectres de la conductance tunnel différentielle locale. Nous pensons qu'ils révèlent la présence d'états résonnants d'Andreev, impliquant l'existence de trajectoires électroniques semi-classiques satisfaisant la relation de quantification de De Gennes-S<sup>t</sup>James.

Dans le cadre de cette thèse, nous avons aussi saisi l'opportunité d'étudier les propriétés électroniques des films supraconducteurs désordonnés de nitrure de titane. À mesure que l'épaisseur des films est réduite, la diminution du potentiel effectif d'attraction des électrons et les effets de localisation donnent lieu à une transition supraconducteur-isolant (T.S.I.), observée par des études de magnéto-transport. Grâce au STM, la détermination de la densité d'états locale sur ces mêmes films a permis de révéler la co-existence de domaines supraconducteurs et normaux ainsi qu'une évolution spatiale des mesures spectroscopiques très inhabituelle. Ce matériau présente donc des propriétés supraconductrices inhomogènes pouvant jouer un rôle important dans les mécanismes de la T.S.I.

## Mots clefs

Physique mésoscopique - Effet de proximité - Nano-structures - États d'Andreev - Transition Supraconducteur Isolant - Supraconductivité inhomogène - Microscopie et spectroscopie à effet tunnel



## Abstract

When a normal metal (N) is in electrical contact with a superconductor (S), it acquires superconducting properties close to its interface : a phenomenon known as "the proximity effect". The objective of the present thesis was to study quantum phase coherence in N by scanning tunnelling microscopy and spectroscopy (STMS) at 1.6 *K* and 50 *mK*. The advantage of the experimental method is that it allows a simultaneous visualisation of the topography of the [S-N] system and its local electronic properties with outstanding spatial and energy resolution.

The proximity effect has previously been experimentally studied for cases where the size of the [S-N] system could be considered to be infinite. In the diffusive limit, the local density of states shows a pseudo-gap in N which continuously vanishes as the probe is moved further from the SN interface. However, when the typical dimensions of N are smaller than the coherence length, a mini-gap related to the Thouless energy is predicted, implying the presence of superconducting correlations in the whole volume of N. In the ballistic regime, similar conclusions apply depending on the integrable (pseudo-gap) or chaotic (minigap) dynamics of the metallic structure in contact with the superconductor. To experimentally observe such effects with the STM, we used electronic lithography to make samples where normal metal islands of mesoscopic sizes and different geometries are close to a superconductor. We sometimes observed sharp singularities in the local differential tunnel conductance spectra. We believe they are consequences of Andreev bound states, implying the existence of semi-classical electronic trajectories which satisfy the De Gennes S<sup>t</sup>James quantification condition.

In the scope of this thesis, we also caught the opportunity to study the electronic properties of thin disordered superconducting films of titanium nitride. As their thickness is getting smaller, the reduction of electron effective attraction potential together with localization effects give rise to a superconductor insulator transition (S.I.T.), observed by magneto-transport measurements. Thanks to STMS studies, spectroscopic measurements combined with topographic images revealed the co-existence of superconducting and normal metallic domains as well as an atypical evolution of the density of states at the SN boundary. Thus, this material shows inhomogeneous superconducting properties, which are believed to play a crucial role in the S.I.T. mechanisms.

## Key-words

Mesoscopic physics - Proximity effect - Nano-structures - Andreev bound states - Superconductor Insulator Transition - Inhomogeneous superconductivity - Scanning tunnelling microscopy and spectroscopy